

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000299113 A**

(43) Date of publication of application: **24.10.00**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/86**  
**H01B 5/00**  
**H01M 4/96**  
**H01M 8/02**  
**H01M 8/10**

(21) Application number: **2000033473**

(22) Date of filing: **10.02.00**

(30) Priority: **10.02.99 JP 11032413**

(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **MORIKAWA HIROBUMI**  
**KIDAI MASAYUKI**  
**KOJIMA SADA0**

**(54) CONDUCTIVE SHEET AND ELECTRODE BASE  
MATERIAL FOR FUEL CELL USING IT**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce electric resistance, improve gas permeability and improve jointing to a catalyst layer of a cell by forming the porous structure of one side layer of sheet material mainly composed of conductive material, to be coarse, and forming the porous structure of the other side layer to be dense.

**SOLUTION:** The sheet material is formed in coarse and dense structure combining fibrous conductive material 5-10  $\mu\text{m}$  in diameter and 1 mm or more in fiber length

and fibrous conductive material 5-10  $\mu\text{m}$  in diameter and less than 1 mm in fiber length. A conductive sheet of coarse and dense structure can be formed by forming a coarse porous structure surface of the fibrous conductive material 1 mm or more in fiber length and forming a denser porous structure surface of the fibrous conductive material less than 1 mm in fiber length. It is also desirable to form the conductive sheet of coarse and dense structure using an unwoven fabric structure sheet using carbon fiber 1-30 mm in fiber length for the coarse porous structure surface and using carbon fiber less than 1 mm in fiber length for the dense porous structure surface.

**COPYRIGHT: (C)2000,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-299113  
(P2000-299113A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>            | 識別記号 | F I          | テームコード*(参考) |
|--------------------------------------|------|--------------|-------------|
| H 0 1 M 4/86                         |      | H 0 1 M 4/86 | M 5 G 3 0 7 |
|                                      |      |              | B 5 H 0 1 8 |
| H 0 1 B 5/00                         |      | H 0 1 B 5/00 | Z 5 H 0 2 6 |
| H 0 1 M 4/96                         |      | H 0 1 M 4/96 | M           |
|                                      |      |              | B           |
| 審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 27 頁) 最終頁に続く |      |              |             |

(21) 出願番号 特願2000-33473(P2000-33473)  
(22) 出願日 平成12年2月10日(2000. 2. 10)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-32413  
(32) 優先日 平成11年2月10日(1999. 2. 10)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(72) 発明者 森川 博文  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式  
会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 希代 聖幸  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式  
会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 小嶋 定雄  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式  
会社滋賀事業場内

最終頁に続く

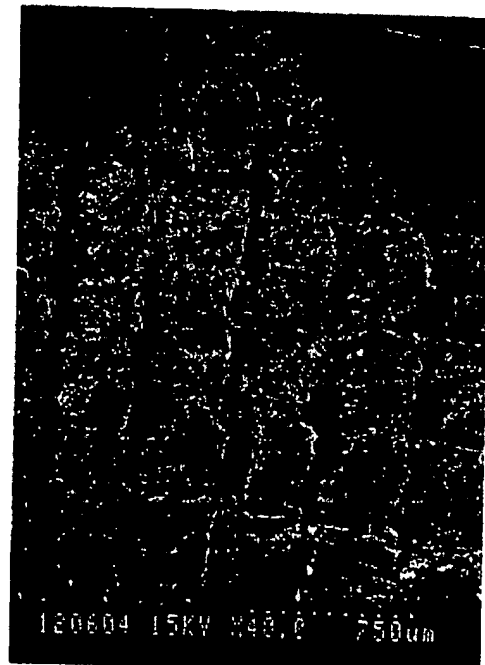
(54) 【発明の名称】 導電シートおよびそれを用いた燃料電池用電極基材

(57) 【要約】

【課題】 気体透過性が良好で、電気抵抗が低く、燃料電池の電極基材に用いると安価で優れた性能を発現する導電シートを提供すること。

【解決手段】 導電性の物質を主たる構成材とし、一方の面の多孔質構造が粗であり、他方の面の多孔質構造が密であることを特徴とする構造導電シート。

【図1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】導電性物質を主たる構成材とし、多孔質の構造を有するシート状物であって、一方の面の層の多孔質構造が粗であり、他方の面の層の多孔質構造が密であることを特徴とする導電シート。

【請求項 2】粗である面の層の多孔質構造の空孔率を  $V_A$  (%) とし、密である面の層の多孔質構造の空孔率を  $V_B$  (%) とするとき、 $5 \leq V_A - V_B \leq 90$  である請求項 1 に記載の導電シート。

【請求項 3】粗である面の層の多孔質構造の嵩密度を  $D_A$  ( $g/cm^3$ ) とし、密である面の層の多孔質構造の嵩密度を  $D_B$  ( $g/cm^3$ ) とするとき、 $1 < D_B/D_A \leq 100$  である請求項 1 または 2 に記載の導電シート。

【請求項 4】 $14\text{ cm}$ /秒の空気を透過させたときの圧力損失をガス透過抵抗とする場合、粗である面の層の多孔質構造のガス透過抵抗を  $P_A$  (Pa) とし、密である面の層の多孔質構造のガス透過抵抗を  $P_B$  (Pa) とするとき、 $1 < P_B/P_A \leq 100$  である請求項 1～3 のいずれかに記載の導電シート。

【請求項 5】導電性物質が、繊維状物質である請求項 1～4 のいずれかに記載の導電シート。

【請求項 6】繊維状物質が、異なった繊維長の導電性物質が組み合わせられたものである請求項 5 に記載の導電シート。

【請求項 7】粗である面の層に含まれる導電性繊維状物質の繊維長を  $L_A$  ( $\mu\text{m}$ ) とし、密である面の層に含まれる導電性繊維状物質の繊維長を  $L_B$  ( $\mu\text{m}$ ) とするとき、 $2 \leq L_A/L_B \leq 10000$  である請求項 5 または 6 に記載の導電シート。

【請求項 8】粗である面の層の多孔質構造が、繊維直径  $5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  でかつ繊維長が  $1\text{ mm}$  以上である導電性繊維状物質の織布あるいは不織布構造からなり、密である面の層に含まれる導電性繊維状物質の繊維長が  $1\text{ mm}$  未満である請求項 5～7 のいずれかに記載の導電シート。

【請求項 9】導電性物質が、粒子状物質である請求項 1～4 のいずれかに記載の導電シート。

【請求項 10】粒子状物質が異なった粒子径の導電性物質が組み合わせられたものである請求項 9 に記載の導電シート。

【請求項 11】導電性物質が、繊維状と粒子状の混合体から構成されたものである請求項 1～10 のいずれかに記載の導電シート。

【請求項 12】粗である面の層の多孔質構造が、繊維直径  $5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  でかつ繊維長が  $1\text{ mm}$  以上である導電性繊維状物質の織布あるいは不織布構造からなり、密である面の層に含まれる導電性粒子状物質の粒径が  $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  である請求項 11 に記載の導電シート。

【請求項 13】一方の面の層と他方の面の層とが、下記 A～C のいずれかの差異を有するものである請求項 11 に

(2)

載の導電シート。

A. 導電性繊維状物質と導電性粒子状物質との重量比あるいは体積比の差異

B. 繊維の繊維長の差異

C. 粒子の粒子径の差異

【請求項 14】導電性物質が、炭素体を主成分とする導電性物質である請求項 1～13 のいずれかに記載の導電シート。

【請求項 15】炭素体がポリアクリロニトリルからの焼成体、ピッチからの焼成体、カーボンブラック、黒鉛および膨張黒鉛から選ばれる 1 種以上を必須成分とする請求項 14 に記載の導電シート。

【請求項 16】導電性物質が、金属、半金属、これらの化合物およびこれらの混合物から選ばれるものを主成分とする請求項 1～15 のいずれかに記載の導電シート。

【請求項 17】金属が、ステンレススチール、チタン、クロム、ニッケル、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、タンタル、イリジウム、白金、金から選ばれる一種以上の金属および金属の合金ならびにこれらの化合物から選ばれるものを必須成分とする請求項 16 に記載の導電シート。

【請求項 18】導電性物質が、炭素体と金属あるいは半金属の混合物である請求項 1～17 のいずれかに記載の導電シート。

【請求項 19】請求項 1～18 のいずれかに記載の導電シートを有してなる電極基材であり、該導電シートの粗である面が該電極基材のガス流路側に、該導電シートの密である面が、該電極基材の触媒層側である燃料電池用電極基材。

【請求項 20】請求項 19 に記載の電極基材と電極触媒層からなることを特徴とする電極。

【請求項 21】請求項 19 に記載の電極基材と電極触媒層と固体電解質膜からなることを特徴とする膜-電極複合体。

【請求項 22】請求項 19 に記載の電極基材を用いたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 23】請求項 19 に記載の電極基材を用いたことを特徴と固体高分子型燃料電池。

【請求項 24】請求項 22 または 23 に記載の燃料電池を搭載し、燃料電池を電力供給源とするモーターを駆動手段とする車輛。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、流体の透過性と導電性が要求される用途、例えば電極用途に用いられる。なかでも固体高分子型燃料電池において電極基材（集電体）として用いられる多孔質構造導電性シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池の電極基材（集電体とも云う）

には、集電機能に加えて電極反応に関与する物質の拡散・透過性が要求される。また、電極基材を構成する材料には、導電性、ガス拡散・透過性、ハンドリングに耐えるための強度等が必要とされる。

【0003】このような燃料電池の電極基材としては、たとえば特開平6-20710号公報、特開平7-326362号公報、特開平7-220735号公報に記載されるような、炭素短繊維を炭素で結着してなる多孔質炭素板を用いたものが知られている。しかしながら、このような電極基材は、まず炭素繊維またはその前駆体繊維からなる短繊維の集合体を作り、これに樹脂を含ままたは混合し、さらに焼成することによって作ることから製造コストが高い。また、密度が低い場合には、電極製造時や電池に組んだときの加圧により結着した炭素が崩壊しやすいという問題もある。

【0004】また、製造コストの問題を解決する方法として、特開平7-105957号公報や特開平8-7897号公報は、紙状の炭素短繊維集合体を電極基材として用いることを提案している。このような電極基材は、厚さ方向の電気抵抗が高いことが課題である。

【0005】一方、燃料電池用電極基材は、燃料電池の構造として、片面がガス流路セパレーターと接し、反対面が触媒層と接している構造になっている。このため、燃料電池用電極基材の要求特性には、上述した導電性やガス透過・拡散性に加えて、触媒層との接合が良好であることも求められる。触媒層との接合に関しては、電極基材と触媒層との間においても、電気抵抗が低く、ガス透過性が良好であることで、良好な接合となる。ところが、従来の電極基材では、ガス透過性を向上させる場合、電極基材の空孔率を高めた粗な構造となり、触媒層との接合が不良になるという課題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、従来の技術における上述した問題点を鑑みてなされたもので、その目的とするところは、電気抵抗が低く、ガス透過性が良好であり、しかも燃料電池電極基材として用いた場合には触媒層との接合が良好となる、粗密非対称な構造を有した多孔質導電性シートを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、導電性物質を主たる構成材とし、多孔質の構造を有するシート状物であって、一方の面の層の多孔質構造が粗であり、他方の面の層の多孔質構造が密であることを特徴とする導電シート、およびその利用に関するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の導電シートは、一方の面が粗な多孔質構造で、他方の面が密な多孔質構造であることを特徴とするものであり、構成材である導電性物質の嵩密度を異なるものとするなどによって非対称な多孔質構造を有することを特徴とする。

【0009】したがって、導電性の物質の形態により、粗密非対称構造とする方法は特に制限されるものではない。

【0010】本発明の導電シートにおいて、粗な構造の面の層と密な構造の面の層は、上述のようにその製造方法は特に限定されるものではないが、それぞれの層の物理的性質を表すパラメーターは、空孔率、嵩密度、ガス透過抵抗などを用いて規定することができる。

【0011】空孔率は、シート全体積から導電性物質の占める体積を減じたものをシート全体積で除した百分率(%)である。この空孔率は、粗な構造では大きく、密な構造では小さくなる。特に、粗である面の層の多孔質構造の空孔率をVA(%)とし、密である面の層の多孔質構造の空孔率をVB(%)とすると、 $5 \leq VA - VB \leq 90$ であることが、本発明の粗密構造としては好ましい。特に本発明の導電シートを固体高分子型燃料電池用電極電極基材として用いる際には、空孔率の値としては、 $VA \geq 90$ で、 $VB \leq 80$ であることが好ましい。

【0012】嵩密度は、シート全重量をシート全体積で除したものであり、ここでは単位は $g/cm^3$ である。この嵩密度は、粗な構造では小さく、密な構造では大きくなる。特に、粗である面の層の多孔質構造の嵩密度をDA( $g/cm^3$ )とし、密である面の層の多孔質構造の嵩密度をDB( $g/cm^3$ )とすると、 $1 \leq DB/DA \leq 100$ であることが、本発明の粗密構造としては好ましい。1.  $1 \leq DB/DA \leq 20$ がより好ましい。

【0013】上記の空孔率や嵩密度を求める際に、シート全体積を求める必要があるが、導電シートの厚みが加圧により変化する場合には、圧力12.7kPaにおける厚みをシートと厚みとする。

【0014】ガス透過抵抗は、厚み方向への面圧によるシートへの加圧を行わない状態で、厚み方向に14cm/秒の空気を透過させたときの圧力損失である。ここでは、単位はPaである。このガス透過抵抗は、粗な構造では小さく、密な構造では大きい。特に、粗である面の層の多孔質構造のガス透過抵抗をPA(Pa)とし、密である面の層の多孔質構造のガス透過抵抗をPB(Pa)とすると、 $1 \leq PB/PA \leq 100$ であることが、本発明の粗密非対称多孔質構造としては好ましい。1.  $1 \leq PB/PA \leq 20$ がより好ましい。

【0015】尚、多孔質構造が粗である層と密である層は、それぞれ厚さが $1\mu m \sim 1mm$ であることが好ましい( $5\mu m \sim 500\mu m$ がより好ましい)。また、両者の厚さの比(粗な層の厚さ(TA)/密な層の厚さ(TB))は0.1~1000が好ましい(0.5~100がより好ましく、1~20が更に好ましい)。また、両層の界面にて混合していて、境界が不分明の場合は、それぞれの表面から領域がはっきりしているところまでの深さ(乃至は境界が不分明な範囲の中心までの深さ)をそれぞれの層の厚さとする。

【0016】導電性物質としては繊維状物質が好ましい。繊維状の形態を有する物質であれば、異なる繊維長の物質を用いて粗密非対称構造とすることが可能になる。たとえば、短い繊維を多く含む面を密な構造とし、長い繊維を多く含む面を粗な構造とすることができる。具体的な繊維長は、繊維状物質の直径や弾性率、あるいは導電シートが用いられる用途や要求性能などによって適宜決められるべきものである。このような場合に用いられる、繊維状の導電性物質としては、下記に述べるように炭素繊維が好ましく、特にPAN系炭素繊維が好ましい。

【0017】また、直径5～10 $\mu$ m、繊維長1mm以上の繊維状導電性物質と、直径5～10 $\mu$ m、繊維長1mm未満の繊維状導電性物質とを組み合わせる粗密構造とする場合には、粗な多孔質構造面を繊維長1mm以上の繊維状導電性物質で作成し、密な多孔質構造面を繊維長1mm未満の繊維状導電性物質で作成することにより粗密構造の導電シートを作成することができる。このような場合では、繊維状導電性物質を炭素繊維とすることが好ましい実施態様となる。この場合なら限定はされないが、粗な多孔質構造面は繊維長1～30mmの炭素繊維を用いた不織布構造シートを用い、密な多孔質構造面を繊維長1mm未満の炭素繊維を用いて粗密構造導電シートを作成することも好ましい。また、粗な多孔質構造面は炭素繊維を用いた織物構造シートを用い、密な多孔質構造面を繊維長1mm未満の炭素繊維を用いて粗密構造導電シートを作成することも好ましい。繊維長5～30mmのものにより粗な構造を得て、繊維長10 $\mu$ m～1mmのものにより密な構造を得てシートを作成することがより好ましい。

【0018】密である面の層に含まれる導電性繊維状物質の繊維長が1mmよりも長い場合、粗である面に含まれる導電性繊維状物質と密である面に含まれる導電性繊維状物質の繊維長が近すぎて実質的に粗密構造が得られず好ましくない。

【0019】また、本発明の導電性シートにおいて、導電性繊維状物質が含まれる場合は、物理的性質を表すパラメーターは、導電性繊維状物質の繊維長（特に繊維長の比）を用いて規定することができる。一方の面（A面）に含まれる導電性繊維状物質の繊維長が他方の面（B面）に含まれる導電性繊維状物質の繊維長よりも長い場合、A面はB面よりも粗な構造となる。特に、粗である面の層に含まれる導電性繊維状物質の繊維長をLA（ $\mu$ m）とし、密である面の層に含まれる導電性繊維状物質の繊維長をLB（ $\mu$ m）とすると、 $2 \leq LA/LB \leq 10000$ であることが、本発明の粗密構造としては好ましい。LA/LBが2よりも小さい場合、粗である面に含まれる導電性繊維状物質と密である面に含まれる導電性繊維状物質の繊維長が近すぎて実質的に粗密構造が得られず好ましくなく、LA/LBが10000より

りも大きい場合、密である面の構造が密になりすぎてガス透過抵抗が大きくなり、燃料電池の電極基材として用いたときに面方向への気体透過性が低くなり好ましくない。 $2 \leq LA/LB \leq 10000$ がより好ましい。

【0020】また、繊維状導電性物質から構成される導電性シートが、織物構造、編み物構造、不織布構造などの場合には、粗な構造のシートと密な構造のシートを重ね合わせたり、一方の面に繊維長の短い導電性物質を添加して密な多孔質構造とするなどの方法により、粗密構造導電シートとすることができる。織物、編み物、不織布などでは、単位面積あたりの繊維数や繊維重量を変化させることにより、粗密構造を制御することができる。

【0021】上記の不織布構造シートには、実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向された導電性繊維を高分子物質で結着してなる紙状シートを含み、導電性繊維の長さが、少なくとも3mmで、かつ、シートの厚みの少なくとも5倍である多孔質導電シートを用いることもできる。ここで、シートの厚みはJIS P8118に準じて測定する。測定時の面圧は13kPaとする。導電性繊維が実質的に二次元平面内において配向されているということの意味は、導電性繊維がおおむね一つの面を形成するように横たわっているという意味である。このことにより導電性繊維による対極との短絡や導電性繊維の折損を防止することができる。

【0022】導電シートの強度やハンドリング性を高くし、導電性繊維を実質的に二次元平面内において配向させるために、導電性繊維の長さは少なくとも3mm以上であるが、好ましくは4.5mm以上、さらに好ましくは6mm以上である。3mm未満では、強度、ハンドリング性を保つのが難しくなる。また、導電性繊維を実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向させるために、導電性繊維の長さは導電シートの厚みの5倍以上、好ましくは8倍以上、さらに好ましくは12倍以上とする。5倍未満では、二次元への配向の確保が難しくなる。導電性繊維の長さの上限は、実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向させるためには30mm以下が好ましく、15mm以下がより好ましく、8mm以下がさらに好ましい。導電性繊維が長すぎると分散不良を発生しやすく、多数の繊維が束状のまま残る場合がある。その場合、束状の部分は空隙率が低く、加圧時の厚みが厚くなるために加圧時に高い圧力がかかり、導電シートの破壊や、高分子電解質膜や電極触媒層の局部的な薄層化等の問題が起こりやすくなる。

【0023】また、導電性繊維の形態は、繊維による対極との短絡をより完全に防止できるため、直線状であるのが好ましい。ここで、直線状の導電性繊維とは、導電性繊維を曲げる外力を取り除いた状態で繊維の長さ方向にある長さL（mm）をとったときに、長さLに対する直線性からのずれ $\Delta$ （mm）を測定し、 $\Delta/L$ がおおむね0.1以下であるものをいう。一方、非直線状の繊維

は、実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向させるときに三次元方向を向きやすいという欠点がある。

【0024】導電シートの作成において、導電繊維を実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向させる方法としては、液体の媒体中に導電性繊維を分散させて抄造する湿式法や、空气中で導電性繊維を分散させて降り積もらせる乾式法がある。導電性繊維を確実に実質的に二次元平面内において配向させるため、また、導電性繊維の強度を高くするためには、湿式法、特にいわゆる抄紙法が好ましい。

【0025】導電シートにおいて、加圧時の導電性物質の折損を防止し、導電シートの重量減少率を3%以下とするために、使用する繊維は、炭素繊維をカットした炭素短繊維が好ましく、熱処理時に張力をかけたものがより好ましく、熱処理時に延伸したものがさらに好ましい。

【0026】炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維、フェノール系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などが例示される。なかでも、PAN系炭素繊維が好ましい。PAN系炭素繊維はピッチ系炭素繊維にくらべて圧縮強さ、引張破断伸度が大きく、折れにくい。このことは、炭素繊維を構成する炭素の結晶化の相異によると考えられる。折れにくい炭素繊維を得るためには、炭素繊維の熱処理温度は2,500℃以下が好ましく、2,000℃以下がより好ましい。

【0027】本発明の導電シート中に用いられる炭素繊維、好ましくは炭素短繊維は、直径D(μm)と、引張強さσ(MPa)と、引張弾性率E(MPa)との関係が次式を満足しているのがよい。そのような炭素短繊維からなる導電シートは、壊れにくいのである。すなわち、炭素短繊維の直径が細く、引張強さが強く、引張弾性率が低いほうが炭素短繊維は折れにくく、加圧時に導電シートが壊れにくくなる。

【0028】 $\sigma / (E \times D) \geq 0.5 \times 10^{-3}$   
ここで、炭素繊維の引張強さ、引張弾性率はJIS R 7601に準じて測定する。扁平な断面の炭素繊維の場合、長径と短径の平均値を直径とする。種類の異なる炭素短繊維が混合されている場合、D、σ、Eについてそれぞれ重量平均した値を用いる。好ましくは $\sigma / (E \times D) \geq 1.1 \times 10^{-3}$ であり、より好ましくは $\sigma / (E \times D) \geq 2.4 \times 10^{-3}$ である。

【0029】炭素短繊維の引張破断伸度は、導電シートの強度のため、0.7%以上であるのが好ましく、より好ましくは1.2%以上であり、さらに好ましくは1.8%以上である。引張破断伸度は引張強さ(σ)を引張弾性率(E)で除した値である。

【0030】また、炭素短繊維の折損は様々な状況で発生するため、炭素短繊維の引張強さは500MPa以上

であるのが好ましく、1,000MPa以上であるのがより好ましく、2,000MPa以上であるのがさらに好ましい。

【0031】導電性物質は粒子状物質であってもよい。粒子状の形態を有する物質であれば、異なる粒子径の物質を用いて、粗密非対称構造とすることが可能になる。例えば、径の小さい粒子を多く含む面を密な構造とし、径の大きな粒子を多く含む面を粗な構造とすることができる。

【0032】導電性物質はまた、繊維状の形態を有する物質と粒子状の形態を有する物質の混合体であってもよい。その場合には、繊維状及び粒子状の物質の両者の比率を変化させることによって粗密非対称な構造とすることが可能となる。具体的な比率に関しては、繊維状物質の繊維長、繊維直径、弾性率と粒子状物質の粒子径やアスペクト比、あるいは導電シートが用いられる用途や要求性能などによって適宜決められるべきものであるが、例えば、直径5~10μm、繊維長1mm以上の繊維状導電性物質と、粒子径10nm~10μmの粒子状導電性物質とを組み合わせると粗密構造とする場合には、粗な多孔質構造面を繊維状導電性物質で作成し、密な多孔質構造面を粒子状導電性物質で作成することにより粗密構造の導電シートを作成することができる。このような場合では、繊維状導電性物質を炭素繊維とし、粒子状導電性物質を炭素粉末とすることが好ましい実施態様となる。この場合なら限定はされないが、粗な多孔質構造面は繊維長1~30mmの炭素繊維を用いた不織布構造シートを用い、密な多孔質構造面をカーボン粒子あるいはカーボンブラックを用いて粗密構造導電シートを作成することも好ましい。また、粗な多孔質構造面は炭素繊維を用いた織物構造シートを用い、密な多孔質構造面をカーボン粒子あるいはカーボンブラックを用いて粗密構造導電シートを作成することも好ましい。

【0033】また、本発明の構造導電性シートにおいて、粗である面の層の多孔質構造が、繊維直径5μm~10μmでかつ繊維長が1mm以上である導電性繊維状物質の織布あるいは不織布構造からなる場合には、密である面の層に含まれる導電性粒子状物質の粒径が10nm~10μmであることが好ましい。密である面の層に含まれる導電性粒子状物質の粒径が10μmよりも大きい場合、粗である面に含まれる導電性繊維状物質の繊維直径と密である面に含まれる導電性粒子状物質の粒径が近すぎて実質的に粗密構造が得られず好ましくなく、10nmよりも小さい場合、密である面の構造が密になりすぎてガス透過抵抗が大きくなり、燃料電池の電極基材として用いたときに面方向への気体透過性が低くなり好ましくない。

【0034】また、繊維状導電性物質と粒子状導電性物質との混合体であっても、異なる繊維長により粗密構造が形成され、粒子状導電性物質はシート内に均一に存在

しているシートも好ましい実施態様である。この際の粒子状物質は、シートの導電性向上などに寄与するものである。

【0035】本発明の構造導電シートは導電性物質の他に高分子物質を添加することも可能である。これにより圧縮や引張りに強くなり、強度、ハンドリング性を高め、導電性物質が導電シートから外れたり、導電シートの厚み方向を向くのを防止できる。特に、導電性短繊維を抄紙して多孔質導電シートを作成する際には、高分子物質を結着剤として用いる。高分子物質を結着させる方法としては、導電性物質を実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向させるときに繊維状、粒状、液状の高分子物質を混合する方法と、導電性物質が実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向された集合体に繊維状、液状の高分子物質を付着させる方法等がある。液状の概念には、エマルジョン、ディスパーションやラテックス等、液体中に高分子物質の微粒子が分散して実質的に液体として取り扱うことができるものも含まれる。導電性物質の結着を強くしたり、導電シートの電気抵抗を低くしたりするためには、結着する高分子物質は繊維状、エマルジョン、ディスパーション、ラテックスであるのが好ましい。繊維状の高分子物質の場合、含有率を低くするため、フィラメント糸を使用することが好ましい。

【0036】さらには、導電性物質を結着する高分子物質の量比を変えることで、粗密非対称構造とすることが可能になる。例えば、高分子物質を多く含む面を密な構造とし、高分子物質を少なく含む面を粗な構造とすることができ、この場合の導電性物質の形態は特に限定されることなく用いることができ、繊維状導電性物質であっても、粒子状導電性物質であっても、またその混合物であってもかまわない。

【0037】導電性物質を結着する高分子物質としては、炭素またはケイ素を主鎖に持つ高分子物質が好ましく、たとえば、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ酢酸ビニル（酢ビ）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂、ポリウレタン等の熱可塑性樹脂や、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂のほか、熱可塑性エラストマー、ブタジエン・スチレン共重合体（SBR）、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体（NBR）等のエラストマー、ゴム、セルロース、パルプ等を用いることができる。フッ素樹脂等の撥水性の樹脂を用い、導電性物質の結着と同時に導電シートの撥水処理を行ってもよい。

【0038】導電シートが加圧時に壊れにくくするためには、導電性物質を結着する高分子物質は軟らかいほう

がよく、高分子物質の形態が繊維状や粒状である場合には、高分子物質は熱可塑性樹脂、エラストマー、ゴム、セルロース、パルプなどが好ましい。また、高分子物質を液状の形態で用いる場合には、高分子物質は、熱可塑性樹脂、エラストマー、ゴム、あるいは熱可塑性樹脂、エラストマー、ゴム等の軟質材料で変性した熱硬化性樹脂が好ましく、特に熱可塑性樹脂、エラストマー、ゴムを用いると導電シートが加圧時に壊れにくくなりより好ましい。

【0039】高分子物質は、23℃における圧縮弾性率が4,000MPa以下であることが好ましく、2,000MPa以下であるのがより好ましく、1,000MPa以下であるのがさらに好ましい。圧縮弾性率の低い高分子物質は結着部にかかる応力を緩和して結着を外れにくくし、また、導電性物質にかかる応力を緩和して壊れにくくするためである。

【0040】固体高分子型燃料電池は、カソード（空気極、酸素極）において、電極反応生成物としての水や、電解質を浸透した水が発生する。また、アノード（燃料極）においては、高分子電解質膜の乾燥防止のために燃料を加湿して供給する。これらの水の結露と滞留、水による高分子物質の膨潤が電極反応物を供給する際の妨げになるので、高分子物質の吸水率は低いほうがよい。好ましくは20%以下、より好ましくは7%以下である。

【0041】このような点から、導電シートを電極に適用するには撥水性の高分子を含むことも好ましい実施態様である。特にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）などのフッ素樹脂が高い撥水性を有するため好ましく用いられる。導電シートを燃料電池用の集（給）電体として用いる場合は、撥水処理が必須であり、その際の撥水性の高分子は、導電シートを構成する導電性物質間の接着効果ももたらす。このことは、導電シートの強度、電気抵抗の点から有用である。PTFE、FEP、PFAは、燃料電池集電体に求められる撥水性や耐酸化性が高く、PTFEとPFAは、電気抵抗が低い効果をもたすためさらに好ましい。

【0042】上記のような高分子物質の導電シートに対する含有率は、0.1～50重量%の範囲にあるのが好ましい。導電シートの電気抵抗を低くするためには、高分子物質の含有率は少ないほうがよいが、0.1重量%未満ではハンドリングに耐える強度が不足し、導電性物質の脱落も多くなる。逆に、40重量%を超えると導電シートの電気抵抗が増えてくるという問題が生じる。より好ましくは、1～30重量%の範囲である。

【0043】導電シートに添加した高分子物質は、200℃以上で焼成することも好ましい実施態様である。撥水処理に用いられる上記のフッ素樹脂は、融点以上に加

熱することで、撥水性と結着性が向上する。また、フッ素樹脂以外的高分子物質においても、焼成により結着力が向上するほか、電気抵抗の低下、耐食性の向上が見られる。特にフッ素樹脂以外的高分子物質においては、燃料電池などの電気化学装置用電極として用いる際には、耐酸化性が乏しい場合があり、使用中に電極性能の低下をもたらす可能性がある。このため、電極作成時には結着剤として高分子物質を用い、電極として使用する前に焼成しておくことが好ましい。

【0044】本発明の導電シートは、導電性の物質を主たる構成材とするものであり、特に限定されるわけではないが、導電シート中に占める導電性の物質の割合は、好ましくは10～100重量%（より好ましくは50～100重量%）である。粗密な非対称構造多孔性導電シートを形成しうる導電性の物質であれば特に限定なく用いることができる。具体的な導電性物質としては、炭素、金属、セラミクスなどがあるが、導電性の点から炭素材料や金属材料が好ましく、さらに耐溶出性の点から炭素材料が好ましいものとなる。

【0045】本発明に用いられる導電性物質としては炭素材料が好ましく用いられるが、特に限定されるものではなく、有機物を焼成した炭素体や、天然に存在する炭素体が用いられる。具体的には、ポリアクリロニトリル（PAN）及びその共重合体から得られるPAN系炭素体、石炭もしくは石油などのピッチから得られるピッチ系炭素体、セルロースから得られるセルロース系炭素体、低分子量有機物の気体から得られる気相成長炭素体などが挙げられるが、そのほかに、ポリビニルアルコール、リグニン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、フルフリルアルコールなどを焼成して得られる炭素体でも構わない。また、天然に産出する天然黒鉛やその他の炭素体も例として挙げられる。これらの中で、炭素体が用いられる導電シートの特性に応じて、その特性を満たす炭素体が適宜選択され、それらは一種または2種以上の混合でも構わない。上記炭素体の中で、本発明の非対称粗密構造導電シートに対しては、PAN系炭素体、ピッチ系炭素体、気相成長炭素体、あるいは天然産出の炭素体が好ましい。

【0046】PAN系炭素体としては、特公昭37-4405号公報、特公昭44-21175号公報、特公昭47-24185号公報、特公昭51-6244号公報、その他数多くの公知の方法により製造することができる。これらの方法において一般に、PAN系重合体を大気中150～300℃で仮焼成した後、不活性気体雰囲気中900～2000℃、到達温度での保持時間として、およそ5分程度で焼成することによりPAN系炭素体を得られる。ここでの不活性気体とは例示した焼成温度において炭素材料と反応しない気体であり、窒素、アルゴン、またはそれらの混合気体などが例として挙げられる。ピッチ系炭素、セルロースなどについても、公知

の方法などを用いることにより製造することができ、例えば、「炭素繊維」（大谷杉郎著、近代編集社）等に記載されている。これら製造条件を制御することにより、適当な構造を有する炭素材料を得ることができる。本発明の炭素体を用いた非対称構造導電シートを燃料電池電極基材に用いる際には、焼成温度1000～1500℃で得られる非晶性のPAN系炭素体を用いて製造される非対称構造導電性シートは、燃料電池の高出力容量、寿命やその他の特性が良好である点から好ましく用いられる。

【0047】本発明の導電性物質に用いる炭素材には、上記のPAN系非晶性炭素体のほか、結晶性の炭素材として黒鉛も用いることができる。このような黒鉛としては、石油あるいは石炭のピッチやコークス、高分子化合物、低分子量の有機化合物などを高温処理することによって得られる人造黒鉛と天然に産する天然黒鉛が例として挙げられ、特に限定なく用いることができる。天然黒鉛には、おもにマダガスカルや中国で産する鱗片状黒鉛、主にスリランカで産する鱗片状黒鉛、主にメキシコやロシアで産する土状黒鉛などが例として挙げられる。このような黒鉛の中で、価格の点からは天然黒鉛が好ましく用いられる。また、このような人造あるいは天然黒鉛に後処理を行った黒鉛も用いることができる。このような黒鉛としては、膨張黒鉛などを例として挙げる事ができる。

【0048】本発明の導電シートは、上述のように導電性繊維からなる多孔質導電シートを用いる場合、さらに導電性粒子を含むことは、圧縮時の厚み低下抑制、密度の向上、電気抵抗の低減などの点からも好ましい実施態様である。このような導電性粒子としては、電気抵抗や耐食性の点から炭素粒子が好ましい。

【0049】特に、柔軟性を有する導電粒子がシート状に配列されてなる多孔質導電シートを導電シートに用いることも好ましい。これにより構成成分の脱落が少ない、あるいは、機械的力が作用しても壊れ難く、電気抵抗が低く、かつ、安価な導電シートを提供するという目的が可能となる。特に、柔軟性を有する導電粒子として、膨張黒鉛粒子を用いることで上記目的が達成可能である。

【0050】ここで、膨張黒鉛粒子とは、黒鉛粒子が、硫酸、硝酸などにより層間化合物化された後、急速に加熱することにより膨張せしめられて得られる黒鉛粒子をいう。通常、膨張黒鉛粒子の結晶構造における層間距離は、原料黒鉛粒子のその約50～500倍である。

【0051】膨張黒鉛粒子は、それ自体、形状の変形性に富む。この性質は、柔軟性と云う言葉で表現される。この柔軟性は、膨張黒鉛粒子とそれに隣接する他の物体に対する膨張黒鉛粒子の形態的融和性により観察される。この形態的融和性は、膨張黒鉛粒子同士が、少なくとも一部が重なり合った状態で加圧作用を受けると、加



圧状態に応じて、互いに変形し、粒子同士が少なくとも部分的に接合することにより観察される。また、この形態的融和性は、膨張黒鉛粒子と、気体透過性が確保される状態でそれらがシート状に配列せしめられる場合に用いられる補助材（例えば、カーボンブラックなどの従来用いられている柔軟性を有しない導電粒子、あるいは、炭素繊維などの従来用いられている導電繊維）とが、共に加圧された場合、膨張黒鉛粒子が、補助材の外形状に沿って、変形され、この補助材に接合されることにより観察される。

【0052】本発明の導電シートは、柔軟性を有する導電性微粒子に加えて、他の導電性粒子や導電性繊維を含むことも好ましい実施態様であるが、この導電性繊維と導電性粒子の双方が、無機材料からなることにより、耐熱性、耐酸化性、耐溶出性に優れた導電シートが得られる。柔軟性を有しない導電性粒子としては、例えば、カーボンブラック粉末、黒鉛粉末、金属粉末、セラミックス粉末などを含んでも良いが、電子導性と耐触性の点から、カーボンブラック、黒鉛質や炭素質の炭素材が好ましく挙げられる。このような炭素材としては、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが、電子導性と比表面積の大きさから好ましいものである。オイルファーネスブラックとしては、キャボット社製バルカンXC-72、バルカンP、ブラックパールズ880、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ1300、ブラックパールズ2000、リーガル400、ライオン社製ケッチェンブラックEC、三菱化学社製#3150、#3250などが挙げられ、アセチレンブラックとしては電気化学工業社製デンカブラックなどが挙げられる。またカーボンブラックのほか、天然の黒鉛、ピッチ、コークス、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フラン樹脂などの有機化合物から得られる人工黒鉛や炭素などがある。また、これら炭素材を後処理加工した炭素材も用いることが可能である。このような炭素材の中でも、特に、キャボット社製のバルカンXC-72、電気化学工業社製のデンカブラック、ライオン社製のケッチェンブラックなどが電子導性の点から好ましく用いられる。

【0053】本発明に用いられる導電性物質の粒径、繊維径、及び繊維長は、それぞれ平均粒径、平均繊維径および平均繊維長であるが、これらは、たとえば、SEM等の顕微鏡観察によって、20個以上、好ましくは100個の炭素体について測定を行うことにより求めることができる。

【0054】本発明に用いられる導電性物質の電気抵抗は、用途や要求性能により適宜必要とされるが、一般的には低い方が好ましいものである。繊維状導電性物質の場合は、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下がさらに好ましい。粒子状の導電性物質の場合

は、 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下がより好ましいものである。

【0055】本発明の構造導電シートでの電気抵抗は、多孔質導電シートを2枚のガラス状炭素板の間に挟んで $0.98 \text{ MPa}$ の様な面圧を加えたときの抵抗は $100 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下がより好ましく、 $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下がさらに好ましい。

【0056】抵抗の測定においては、幅50mm、長さ200mm、厚み1.5mmの平滑表面を有するガラス状炭素板に幅50mm、長さ200mm、厚み0.1mmの銅箔を重ねたものを2枚用意する。これを試験電極と呼ぶ。2枚の試験電極をガラス状炭素板同士を向かい合わせて中央部で直交するように重ねる。多孔質導電シートを直径46mmの円形にカットし、ガラス状炭素板の重なった部分に挟み、多孔質導電性シートの面積に対して $0.98 \text{ MPa}$ の圧力となるよう加圧する。2枚の試験電極の1端に電流用の端子を設け、他端に電圧用の端子を設ける。電流用の端子を用いて2枚の試験電極の間に1Aの電流を流す。電圧用端子間の電圧V(V)を測定し次式により抵抗R( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )を算出する。ここで $\pi$ は円周率である。

【0057】 $R = V \times 2.3 \times 2.3 \times \pi \times 1000$   
導電性シートの厚み方向に $0.98 \text{ MPa}$ の様な面圧を加えたときの厚みは $0.03 \sim 0.3 \text{ mm}$ が好ましい。より好ましくは $0.05 \sim 0.25 \text{ mm}$ 、さらに好ましくは $0.07 \sim 0.2 \text{ mm}$ である。厚みが薄いと強度が低くなる。また燃料電池の電極基材として用いたときに面方向への気体透過性が低くなる。厚みが厚いと電気抵抗が高くなる。なお、厚みは、電極基材を均一な厚みで平滑な表面を有する2枚のガラス状炭素板で挟み、 $0.98 \text{ MPa}$ の様な面圧で加圧し、電極基材を挟まないときと挟んだときの上下の圧子の間隔の差から求める。圧子の間隔の測定においては、圧子の中心点を挟む両端で微小変位検出装置により圧子の間隔を測定し、両端の間隔の平均値として圧子の間隔を算出する。様な面圧とするために、一方の圧子は球座で受けて上下の圧子の加圧面のなす角度を可変にする。

【0058】本発明の構造導電性シートの目付は $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $20 \sim 80 \text{ g/m}^2$ がより好ましく、 $30 \sim 60 \text{ g/m}^2$ がさらに好ましい。目付が軽いと強度が低くなる。また燃料電池の電極基材として用いたときに面方向への気体透過性が低くなる。目付が重いと電気抵抗が高くなる。

【0059】本発明の粗密構造導電性シートを製造する方法は、一方の面が粗な多孔質構造で、他方の面が密な多孔質構造を有する導電性シートが得られるのであれば特に限定されるものではないが、紙すきのような抄紙法が好ましい。この抄紙法は、導電性物質が繊維状あるいは粒子状の場合に好ましく、炭素繊維や炭素粒子の場合

にはより好ましいものである。炭素繊維を用いて抄紙法により導電シートを作成する場合には、炭素繊維を10  $\mu\text{m}$ ~5 cm程度に切断し、これを分散剤などを含んだ溶媒に分散させて、紙すきの原理で抄紙する。この方法で、粗密構造とするには、予め長い繊維長の炭素繊維を抄紙して粗な構造のシートを作成し、引き続きより短い繊維長の炭素繊維を抄紙して密な構造のシートとすることにより、粗密構造とすることが可能になる。場合によっては、初めに短い炭素繊維を抄紙した後、長い炭素繊維を抄紙してもかまわない。

【0060】また、予め長い繊維長の炭素繊維を抄紙して粗な構造のシートを作成し、引き続きより短い繊維長の炭素繊維—高分子物質液状組成物あるいは炭素粒子—高分子物質液状組成物を粗な構造のシート上に塗布して密な構造のシートとすることにより、粗密構造とすることが可能になる。ここで液状の概念には、上述の通り、エマルジョン、ディスパージョンやラテックス等、液体中に高分子物質の微粒子が分散して実質的に液体として取り扱うことができるものも含まれる。高分子物質としては、上述の通り、炭素またはケイ素を主鎖に持つ高分子物質が好ましく、たとえば、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリ酢酸ビニル (酢ビ)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂、ポリウレタン等の熱可塑性樹脂や、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂のほか、熱可塑性エラストマー、ブタジエン・スチレン共重合体 (SBR)、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体 (NBR) 等のエラストマー、ゴム、セルロース、パルプ等を用いることができる。フッ素樹脂等の撥水性の樹脂を用い、導電性物質の結着と同時に導電シートの撥水処理を行ってもよい。

【0061】炭素繊維—高分子物質液状組成物あるいは炭素粒子—高分子物質液状組成物の塗布方法については、粘度や固形分などに応じた塗布方法が選択され、特に限定されるべきものではないが、ナイフコーター、バーコーター、スプレー、ディップコーター、スピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷などの一般的な塗布方法が用いられる。

【0062】さらには、予め長い繊維長の炭素繊維を抄紙して粗な構造のシートを作成し、引き続きより短い繊維長の炭素繊維分散液あるいは炭素粒子分散液を粗な構造のシートに含浸して密な構造のシートとすることにより、粗密構造とすることが可能になる。分散液の濃度や粘度は、粗な構造のシートへの短い繊維長の炭素繊維あるいは炭素粒子の含浸性に応じて適宜選択され、特に限定されるものではない。また、この分散液に同時に上述

の高分子物質を溶解あるいは実質的に液体として取り扱うことのできる状態で含むことも、密な構造のシートの結着性を高める上で、好ましい実施態様である。

【0063】また、粗な構造のシートと密な構造のシートを積層して、粗密連続非対称構造とすることもでき、さらには、繊維長を変えなくても、初めに粗な構造として、次第に密な構造にすることも可能である。例えば、限定されるものではないが、初めに粗な構造のシートを作成した後、プレスして密な構造のシートにした上に、粗な構造のシートを作成したり、炭素繊維を抄紙する際に、分散液の粘度を徐々に高くすることで可能である。

【0064】尚、前出の粗密連続非対称構造のように、粗な層や密な層の区分けが困難な場合、それぞれ、表面から導電シート全厚の10%の深さまでの間の領域を粗な層または密な層として、前述のパラメータを定義すればよい。

【0065】本発明の粗密導電性シートは、粗密2層構造に限らず、粗密構造が3層以上の連続的に変化している粗密連続構造でもかまわない。この粗密連続構造の作成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、あらかじめ上述のように繊維状導電性物質の繊維長や、粒子状導電性物質の粒子径や、これらの混合比などを変えて作成した粗密導電性シートの、密な側にさらに密な多孔質構造を、あるいは粗な側にさらに粗な多孔質構造を形成することで、作成することができる。この多孔質構造の作成方法は、特に限定されず、上述の多孔質構造の形成を繰り返すことで、さらに多層の粗密導電性シートを作成することも可能である。

【0066】本発明の粗密導電性シートは、密な多孔質構造を形成する導電性繊維状物質—ポリマ複合体あるいは導電性粒子状物質—ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有することも好ましい実施態様である。導電性繊維状物質—ポリマ複合体とは、導電性繊維状物質を含んだポリマ複合体のことであり、導電性粒子状物質—ポリマ複合体とは、導電性粒子状物質を含んだポリマ複合体であって、これらの複合体が三次元網目微多孔質構造となっていることが特徴である。なお、「三次元網目微多孔質構造」とは、これらの複合体が立体的に繋がった三次元状の網目構造をしている状態をいう。

【0067】密な多孔質構造が三次元網目微多孔質構造を有している場合、その微多孔径が0.5~50  $\mu\text{m}$ であることが特徴である。好ましくは、1~10  $\mu\text{m}$ である。微多孔径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) などで、表面を撮影した写真から、20個以上好ましくは100個以上の平均から求めることができ、通常は100個で測定できる。湿式凝固法によって製造された場合の本発明の密な多孔質構造は、微多孔径の分布が広いのでできるだけ多くの孔径の平均をとることが好ましい。

【0068】三次元網目微多孔質構造の空隙率は、10

～95%であることが好ましい。より好ましくは50～90%である。空隙率は、密な多孔質構造全体積から導電性繊維状物質—ポリマ複合体あるいは導電性粒子状物質—ポリマ複合体の占める体積を減じたものを密な多孔質構造全体積で除した百分率(%)である。密な多孔質構造は、粗な多孔質シートあるいはそれ以外の基材に塗布した後に湿式凝固を行うが、密な多孔質構造を単独で空隙率を求めることが困難な場合には、粗な多孔質シートあるいはそれ以外の基材の空隙率を予め求めておき、これら基材と密な多孔質構造とを含む空隙率を求めた後に、密な多孔質構造単独での空隙率を求めることも可能である。

【0069】密な多孔質構造が三次元微多孔質構造を有している場合においても、導電性物質やポリマは上記と同様の物を用いることが可能である。ただし、三次元網目微多孔質構造を有する密な多孔質構造を作成する際に湿式凝固法によることが好ましく、この湿式凝固法に適しており、導電性物質を良く分散し、燃料電池内の酸化—還元雰囲気で劣化しないポリマが好ましい。このようなポリマとしては、フッ素原子を含むポリマが挙げられ、特に限定されるものではないが、たとえば、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリヘキサフルオロプロピレン(FEP)、ポリパーフルオロアルキルビニルエーテル(PFA)など、あるいはこれらの共重合体、これらモノマ単位とエチレンやスチレンなどの他のモノマとの共重合体(ヘキサフルオロプロピレン—フッ化ビニリデン共重合体等)、さらには、ブレンドなども用いることができる。

【0070】この中でも、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)やヘキサフルオロプロピレン—フッ化ビニリデン共重合体は、非プロトン性極性溶媒を用い、プロトン性極性溶媒などを凝固溶媒とする湿式凝固法により、三次元網目微多孔質構造を有する導電性繊維状物質—ポリマ複合体あるいは導電性粒子状物質—ポリマ複合体が得られる点で、特に好ましいポリマである。これらポリマの溶媒としてはN-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルイミダゾリジノン(DMI)などが挙げられ、凝固溶媒としては水や、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール類などのほか、酢酸エチルや酢酸ブチルなどのエステル類、芳香族系あるいはハロゲン系の種々の有機溶剤が用いられる。

【0071】導電性物質として炭素繊維を用いる場合には、上記の抄紙法のほか、織物、編み物、不織布なども導電性シートの好ましい作成方法である。このような場合には、炭素繊維前駆体の状態で、織物、編み物、不織布などの構造にした後、焼成して炭素繊維とすることも好ましい作成方法である。炭素繊維前駆体とは、PAN系炭素繊維ではポリアクリロニトリル(PAN)や、こ

れを耐炎化処理したもの、ビッチ系炭素繊維では溶融ビッチなどである。

【0072】本発明の構造導電性シートの製造において、導電性物質以外の成分を含み、その成分を除去する工程を含む方法は、多孔質導電性シートに含まれる導電性物質以外の成分を少なくし、その結果、多孔質導電性シートの電気抵抗を低く、耐熱性、耐酸化性を高めるために有効である。

【0073】本発明の粗密構造導電シートは、固体高分子(PEM)型燃料電池の電極基材に用いると優れた性能を発現する。PEM型燃料電池は、ガス流路の刻まれたセパレーター／電極基材／触媒層／プロトン交換膜

(高分子電解質)が配置された積層構造を有する。この電極基材には、ガスを効率よく触媒層に供給するためにガス透過抵抗が低いこと、電極基材の電気抵抗が低いこと、触媒層との電子伝導が良好である接合性がそれぞれ求められている。ガス透過抵抗を低くするためには、電極基材は高空孔率である粗な構造が要求され、触媒層との電子伝導性を良好にするために電子抵抗が低い密な構造が要求される。本発明の粗密構造は、これらの相反する要求を両立する手段であり、これによりPEM型燃料電池の電極基材として好適な構造の導電性シートを供給するものである。つまり、ガスセパレーター側を粗な多孔質構造として、ガスセパレーターからのガスを効率よく触媒層に供給し、触媒層側を密な多孔質構造として、触媒層と電極基材との電子伝導性が良好に接合されるものである。

【0074】上記のPEM型燃料電池の製造においては、電極基材／アノード触媒層／プロトン交換膜／カソード触媒層／電極基材を一体とした膜—電極複合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)を作成し、これを両側からガスセパレーターで挟むことにより単セルを作成し、この単セルを積層してスタックを作成することが一般的である。MEAの作成法には、電極基材に触媒層を塗布して電極を作成し、プロトン交換膜と圧着などにより接合する場合と、プロトン交換膜に触媒層を塗布し、電極基材と接合する場合等が公知である。本発明の粗密構造導電シートをPEM型燃料電池電極基材として用い、この電極基材の密な多孔質構造面に触媒層を塗布して電極を作成する場合には、触媒層塗布性能がきわめて良好となる。触媒層の塗布には、種々のコーティング方法を適用できるが、いずれの場合でも触媒層の厚さ分布が少なく均一な塗布が可能となることが期待できる。特に従来の多孔質導電シートに比べて触媒層塗布液の浸み込みが少なくなるために、無駄な塗布液が減少してコストの低減につながるものである。さらには、触媒層との電子伝導性も良好な接合となり、優れた燃料電池性能の発現につながる。一方、プロトン交換膜に触媒層を塗布し、これを集電体と接合する場合においても、触媒層との接合面が密な多孔質構造なために、良好な電子伝導

性を有した接合が可能となる。

【0075】上記の触媒層は、少なくとも触媒または触媒担持媒体（例えば触媒担持カーボンが好適、以下、触媒担持カーボンを例に挙げて説明するが何らこれに限定されるものではない。）を有してなる。特に限定されるものではないが、例えば、上記の触媒層は、触媒担持カーボンと、触媒担持カーボン同士あるいは触媒担持カーボンと電極基材あるいは触媒担持カーボンとプロトン交換膜とを結着し、触媒層を形成するポリマからなるものである。触媒担持カーボンに含まれる触媒は特に限定されるものではないが、触媒反応における活性化過電圧が小さいことから白金、金、パラジウム、ルテニウム、イリジウムなどの貴金属触媒が好ましく用いられる。また、これらの貴金属触媒の合金、混合物など、2種以上の元素が含まれていても構わない。触媒担持カーボンに含まれるカーボンは特に限定されるものではないが、オイルファーンズブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが、電子伝導性と比表面積の大きさから好ましいものである。オイルファーンズブラックとしては、キャボット社製バルカンXC-72、バルカンP、ブラックパールズ880、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ1300、ブラックパールズ2000、リーガル400、ライオン社製ケッチェンブラックEC、三菱化学社製#3150、#3250などが挙げられ、アセチレンブラックとしては電気化学工業社製デンカブラックなどが挙げられる。特に、キャボット社製のバルカンXC-72が好ましく用いられる。触媒層に含まれるポリマは特に限定されるものではないが、燃料電池内の酸化還元雰囲気下で劣化しないポリマが好ましい。このようなポリマとしては、フッ素原子を含むポリマが挙げられ、特に限定されるものではないが、たとえば、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリヘキサフルオロプロピレン（FEP）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリパーフルオロアルキルビニルエーテル（PFA）など、あるいはこれらの共重合体、これらモノマ単位とエチレンやスチレンなどの他のモノマとの共重合体、さらには、ブレンドなども用いることができる。触媒層に含まれるポリマは、触媒層内のプロトン伝導性を向上させるためにプロトン交換基を有するポリマも好ましいものである。このようなポリマに含まれるプロトン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などがあるが特に限定されるものではない。また、このようなプロトン交換基を有するポリマも、特に限定されることなく選ばれるが、プロトン交換基の付いたフルオロアルキルエーテル側鎖を有するフルオロアルキル共重合体が好ましく用いられる。たとえば、DuPont社製のNafionなども好ましいものである。また、プロトン交換基を有する上述のフッ素原子を含むポリマや、エチレンやスチレンなどの他の

ポリマ、これらの共重合体やブレンドであっても構わない。

【0076】触媒層に含まれるポリマは、上記のフッ素原子を含むポリマやプロトン交換基を含むポリマを共重合あるいはブレンドして用いることも好ましいものである。特にポリフッ化ビニリデン、ポリ（ヘキサフルオロプロピレン）フッ化ビニリデン）共重合体などと、プロトン交換基にフルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖を有するNafionなどのポリマを、ブレンドすることは電極性能の点から好ましいものである。

【0077】触媒層の主たる成分は、好適には触媒担持カーボンとポリマであり、それらの比率は必要とされる電極特性に応じて適宜決められるべきもので特に限定されるものではないが、触媒担持カーボン／ポリマの重量比率で5／95～95／5が好ましく用いられる。特に固体高分子型燃料電池用触媒層として用いる場合には、触媒担持カーボン／ポリマ重量比率で40／60～85／15が好ましいものである。

【0078】触媒層には、触媒担持カーボンに担持している前述のカーボンのほか、電子伝導性向上のために種々の導電剤を添加することも好ましい実施態様となる。このような導電剤としては、前述の触媒担持カーボンに用いられるカーボンと同種のカーボンブラックに加えて、種々の黒鉛質や炭素質の炭素材、あるいは金属や半金属が挙げられるが特に限定されるものではない。このような炭素材としては、前述のカーボンブラックのほか、天然の黒鉛、ピッチ、コークス、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フラン樹脂などの有機化合物から得られる人工黒鉛や炭素などがある。これらの炭素材の形態としては、粒子状のほか繊維状も用いることができる。また、これら炭素材を後処理加工した炭素材も用いることが可能である。これら導電材の添加量としては、触媒層に対する重量比率として1～80%が好ましく、5～50%がさらに好ましい。

【0079】上記の触媒層の電極基材またはプロトン交換膜への付加・形成方法は特に限定されるものではない。触媒担持カーボンと触媒層に含まれるポリマとをペースト状に混練し、刷毛塗り、筆塗り、パーコーター塗布、ナイフコーター塗布、スクリーン印刷、スプレー塗布などの方法で、触媒層を電極基材またはプロトン交換膜に直接付加・形成してもよいし、他の基材（転写基材）上に触媒層をいったん形成した後、電極基材またはプロトン交換膜に転写しても良い。この場合の転写基材としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のシート、あるいは表面をフッ素やシリコン系の離型剤処理したガラス板や金属板なども用いられる。

【0080】電極触媒層は、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有することも好ましい実施態様である。触媒-ポリマ複合体は、触媒粒子を含んだポリマ複合体であって、この複合体が三次元網目微多孔質構造

となっていることが特徴である。なお、「三次元網目微多孔構造」とは、触媒-ポリマ複合体が立体的に繋がった三次元状の網目構造をしている状態をいう。

【0081】電極触媒層が三次元網目微多孔質構造を有している場合、その微多孔径が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが特徴である。好ましくは、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。微多孔径は、走査型電子顕微鏡（SEM）などで、表面を撮影した写真から、20個以上好ましくは100個以上の平均から求めることができ、通常は100個で測定できる。湿式凝固法によって製造された場合の本発明の微多孔質構造の触媒層は、微多孔径の分布が広いのでできるだけ多くの孔径の平均をとることが好ましい。

【0082】三次元網目微多孔質構造の空隙率は、10～95%であることが好ましい。より好ましくは50～90%である。空隙率は、触媒層全体積から触媒-ポリマ複合体の占める体積を減じたものを触媒層全体積で除した百分率（%）である。触媒層は、電極基材、プロトン交換膜、それ以外の基材に塗布した後に湿式凝固を行うが、触媒層を単独で空隙率を求めることが困難な場合には、電極基材、プロトン交換膜、それ以外の基材の空隙率を予め求めておき、これら基材と触媒層とを含む空隙率を求めた後に、触媒層単独での空隙率を求めることも可能である。

【0083】電極触媒層には、空隙率が大きくガス拡散性や生成水の排出が良好であり、かつ電子伝導性やプロトン伝導性も良好であることが求められる。従来の多孔化では、触媒粒子径や添加ポリマの粒子径を増大させたり、造孔剤を用いて空隙を形成するなどが行われているが、このような多孔化方式では触媒担持カーボン間やプロトン交換樹脂間の接触抵抗が電極触媒層に比べて大きくなってしまふ。それに対して、湿式凝固法による三次元網目微多孔質構造では、触媒担持カーボンを含んだポリマ複合体が三次元網目状になっているので、このポリマ複合体を電子やプロトンが伝導しやすく、さらに微多孔質構造のためガス拡散性や生成水の排出も良好な構造となっている。

【0084】電極触媒層が三次元微多孔質構造を有している場合においても、触媒や電子伝導体、イオン伝導体に用いられる物質は従来と同様の物質を用いることが可能である。ただし、三次元網目微多孔質構造を有する電極触媒層を作成する際に湿式凝固法によることが好ましく、この湿式凝固法に適しており、触媒粒子を良く分散し、燃料電池内の酸化-還元雰囲気で劣化しないポリマが好ましい。このようなポリマとしては、フッ素原子を含むポリマが挙げられ、特に限定されるものではないが、たとえば、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリヘキサフルオロプロピレン（FEP）、ポリパーフルオロアルキルビニルエーテル（PFA）など、あるいはこれらの共重合体、これらモノマ単位とエチレンやスチレンなどの他のモノマと

の共重合体（ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体等）、さらには、ブレンドなども用いることができる。

【0085】この中でも、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）やヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体は、非プロトン性極性溶媒を用い、プロトン性極性溶媒などを凝固溶媒とする湿式凝固法により、三次元網目微多孔質構造を有する触媒-ポリマ複合体が得られる点で、特に好ましいポリマである。これらポリマの溶媒としてはN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルイミダゾリジノン（DMI）などが挙げられ、凝固溶媒としては水や、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール類などのほか、酢酸エチルや酢酸ブチルなどのエステル類、芳香族系あるいはハロゲン系の種々の有機溶剤が用いられる。

【0086】触媒-ポリマ複合体のポリマとしては、上記のポリマに加えて、プロトン伝導性を向上させるためにプロトン交換基を有するポリマも好ましいものである。このようなポリマに含まれるプロトン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などがあるが特に限定されるものではない。また、このようなプロトン交換基を有するポリマも、特に限定されることなく選ばれるが、フルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖とから構成されるプロトン交換基を有するポリマが好ましく用いられる。たとえば、DuPont社製のNafionなども好ましいものである。また、プロトン交換基を有する上述のフッ素原子を含むポリマや、エチレンやスチレンなどの他のポリマ、これらの共重合体やブレンドであっても構わない。

【0087】Nafionのポリマ溶液は、市販のNafion膜を非プロトン性極性溶媒に溶かしても良いし、Aldrich社製の水-メタノール-イソプロパノール混合溶媒のNafion溶液、あるいはこのNafion溶液を溶媒置換したものを用いても良い。この場合、湿式凝固の際の凝固溶媒は、Nafion溶液の溶媒により適宜決められるべきものであるが、Nafion溶液の溶媒が非プロトン性極性溶媒である場合には、凝固溶媒としては水やアルコール類、エステル類のほか、種々の有機溶媒などが好ましく、水-メタノール-イソプロパノール混合溶媒などの場合には、酢酸ブチルなどのエステル類、種々の有機溶媒が好ましく用いられる。

【0088】触媒-ポリマ複合体に用いられるポリマは、上記のフッ素原子を含むポリマやプロトン交換基を含むポリマを共重合あるいはブレンドして用いることも好ましいものである。特にポリフッ化ビニリデン、ポリ（ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン）共重合体などと、プロトン交換基にフルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖を有するNafionなどのポ

リマをブレンドすることは電極性能の点から好ましいものである。

【0089】触媒-ポリマ複合体の主たる成分は、好適には触媒担持カーボンとポリマであり、それらの比率は必要とされる電極特性に応じて適宜決められるべきもので特に限定されるものではないが、触媒担持カーボン/ポリマの重量比率で5/95~95/5が好ましく用いられる。特に固体高分子型燃料電池用電極触媒層として用いる場合には、触媒担持カーボン/ポリマ重量比率で40/60~85/15が好ましいものである。

【0090】触媒-ポリマ複合体には、種々の添加物を加えることも好ましい実施態様である。たとえば、電子伝導性向上のための炭素などの導電剤や、結着性向上のためのポリマ、三次元網目微多孔質構造の孔径を制御する添加物などがあるが、特に限定されることなく用いることができる。これら添加物の添加量としては、触媒-ポリマ複合体に対する重量比率として0.1~50%が好ましく、1~20%がさらに好ましい。

【0091】三次元網目微多孔質構造を有する触媒-ポリマ複合体の製造方法としては、湿式凝固法によるものが好ましい。この湿式凝固法は、触媒-ポリマ溶液組成物を塗布した後に、この塗布層をポリマに対する凝固溶媒と接触させて、触媒-ポリマ溶液組成物の凝固析出と溶媒抽出とが同時に行なわれる。

【0092】この触媒-ポリマ溶液組成物は、ポリマ溶液中に触媒担持カーボンが均一に分散したものである。触媒担持カーボンとポリマは前述のものが好ましく用いられる。ポリマを溶かす溶媒については、用いられるポリマに応じて適宜決められるべきもので、特に限定されるものではない。ポリマ溶液は触媒担持カーボンを良く分散していることが重要である。分散状態が悪い場合には、湿式凝固の際に、触媒担持カーボンとポリマとが複合体を形成することができず好ましくない。

【0093】塗布方法については、触媒-ポリマ溶液組成物の粘度や固形分などに応じた塗布方法が選択され、特に限定されるべきものではないが、ナイフコーター、バーコーター、スプレー、ディップコーター、スピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーターなどの一般的な塗布方法が用いられる。

【0094】一方、ポリマを湿式凝固させる凝固溶媒についても特に限定されるものではないが、用いられるポリマを凝固析出しやすく、かつポリマ溶液の溶媒と相溶性がある溶媒が好ましい。湿式凝固が実際に行われる凝固溶媒との接触方法についても、特に限定されるものではないが、凝固溶媒に基材ごと浸漬する、塗布層のみを凝固溶媒の液面に接触させる、凝固溶媒を塗布層にシャワーリングあるいはスプレーする、など特に限定されるものではない。

【0095】この触媒-ポリマ溶液組成物が塗布される基材については、電極基材あるいは固体電解質の何れに

においても塗布、その後に湿式凝固を行うことが可能であるが、電極基材に塗布の直後に湿式凝固を行うことで電極基材への触媒層の浸み込みを抑制することが可能となり、電極性能向上の点から好ましい実施態様となる。また、電極基材や固体電解質以外の基材（転写基材）に塗布し、その後に湿式凝固を行い、三次元網目微多孔質構造を作成した後に、この触媒層を電極基材や固体電解質に転写あるいは挟持させても良い。この場合の転写基材としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のシート、あるいは表面をフッ素やシリコン系の離型剤処理したガラス板や金属板なども用いられる。上記のプロトン交換膜としては特に限定されるものではないが、プロトン交換基として、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などを有するものが、燃料電池性能を発現する上で、好ましく用いられる。

【0096】このプロトン交換膜は、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの炭化水素系と、フルオロアルキルエーテル側鎖を有するフルオロアルキル共重合体のパーフルオロ系に大別され、燃料電池が用いられる用途や環境に応じて適宜選択されるべきものであるが、パーフルオロ系が燃料電池寿命の点から好ましいものである。また、部分的にフッ素原子置換した部分フッ素膜も好ましく用いられる。パーフルオロ膜では、DuPont社製Nafion、旭化成製Aciplex、旭硝子製Flemion、ジャパングアテックス社製Gore-Selectなどが例示され、部分フッ素膜では、トリフルオロスチレンスルホン酸の重合体やポリフッ化ビニリデンにスルホン酸基を導入したものなどがある。

【0097】プロトン交換膜は1種のポリマばかりでなく、2種以上のポリマの共重合体やブレンドポリマ、2種以上の膜を貼り合わせた複合膜、プロトン交換膜を不織布や多孔フィルムなどで補強した膜なども用いることができる。

【0098】さて、本発明の導電性シートは300℃以下の温度で使用する低温型燃料電池用材料、なかでも固体高分子型燃料電池用電極基材の安価で電気抵抗が低く加圧により壊れにくい材料として好適に用いることができる。多孔質導電性シートを用いた電極基材と触媒層、高分子電解質膜とを層状に配置して燃料電池用ユニットを構成し、上述の効果により良好な特性を発揮するとともに、安価な燃料電池となり、自動車、船舶等の移動体の駆動用に好適である。特に安価さを求められる自動車を駆動する燃料電池として好適である。

【0099】

【実施例】以下本発明の詳細を実施例を用いてさらに説明する。

【0100】実施例1

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成  
長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維を水中で分散、金網上に抄造し、炭素短繊維を結着する高

分子物質であるポリビニルアルコール（PVA）とポリ酢酸ビニル（酢ビ）の混合物（混合比1：3）からなるエマルジョンを付着させて乾燥し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。得られたシートの目付は24 g/m<sup>2</sup>、PVAと酢ビ混合物の含有率は22%であり、シートの空孔率は95%、嵩密度は0.07 g/cm<sup>3</sup>、ガス透過抵抗は4 Paであった。

(2) 密な多孔質構造を有する導電性シートの作成  
長さ0.1 mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維を水中で分散、金網上に抄造し、炭素短繊維を結着する高分子物質であるポリビニルアルコール（PVA）とポリ酢酸ビニル（酢ビ）の混合物（混合比1：3）からなるエマルジョンを付着させて乾燥し、密な多孔質構造を有する導電性シートBを得た。得られたシートの目付は、6 g/m<sup>2</sup>、PVAと酢ビ混合物の含有率は22%であり、シートの空孔率は80%、嵩密度は0.2 g/cm<sup>3</sup>、ガス透過抵抗は100 Paであった。

### (3) 粗密構造導電性シートの作成

上記シートAとシートBを重ねてホットプレス（温度：120℃、圧力：1.96 MPa）して、粗密構造導電性シートを得た。得られたシートの目付は、30 g/m<sup>2</sup>、PVAと酢ビ混合物の含有率は22%であった。粗な多孔質構造がA面となり密な多孔質構造がB面となる粗密非対称多孔質構造であった。

(4) シートの電気抵抗、ガス透過抵抗の測定  
得られたシートの電気抵抗とガス透過抵抗は、先に示した方法によって行った。電気抵抗は170 mΩ・cm<sup>2</sup>、ガス透過抵抗は100 Paであった。

### (5) 触媒層塗布性能評価

得られたシートのB面である表面上に、白金担持カーボンとNafion溶液（Aldrich社製）との混合液（固形分重量比1：1）を塗布量1 mg/cm<sup>2</sup>となるようにスプレー塗布した。均一で、シートへの浸み込みも少ない触媒層が形成できた。

### 【0101】実施例2

実施例1において得られた粗密非対称構造の導電性シートを窒素ガス雰囲気下800℃に加熱して、PVAと酢ビの混合物を除去した。電気抵抗は25 mΩ・cm<sup>2</sup>、ガス透過抵抗は40 Paであった。触媒層塗布性能も良好であった。

### 【0102】実施例3

実施例1にて作成した粗密構造の導電シートにフェノール樹脂モノマー溶液を含浸してプレブリグとし、成型、焼成してカーボンカーボンコンポジット（C/C）を作成した。このC/Cは、A面側が粗な多孔質構造でありB面側が密な多孔質構造の導電シートであった。このC/Cの電気抵抗は10 mΩ・cm<sup>2</sup>、ガス透過抵抗は100 Paであった。触媒層塗布性能も良好であった。

### 【0103】実施例4

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成

長さ12 mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維をカルボキシメチルセルロース（CMC）水溶液中で分散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。得られたシートの目付は24 g/m<sup>2</sup>、CMCの含有率は0.5%であり、シートの空孔率は95%、嵩密度は0.07 g/cm<sup>3</sup>、ガス透過抵抗は4 Paであった。

(2) 密な多孔質構造を有する導電性シートの作成長さ0.1 mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維をCMC水溶液中で分散し、金網上に抄造し、密な多孔質構造を有する導電性シートBを得た。得られたシートの目付は6 g/m<sup>2</sup>、CMCの含有率は0.5%であり、シートの空孔率は80%、嵩密度は0.2 g/cm<sup>3</sup>、ガス透過抵抗は100 Paであった。

### (3) 粗密構造導電性シートの作成

上記シートAとシートBを重ねてプレス（温度：室温、圧力：1.96 MPa）して、粗密構造導電性シートを得た。

### (4) シートの性能

得られたシートは、目付が30 g/m<sup>2</sup>、CMCの含有率が0.5%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる導電シートであった。このシートの電気抵抗は50 mΩ・cm<sup>2</sup>、ガス透過抵抗は100 Paであった。このシートの密な多孔質構造のB面に実施例1の触媒層塗布液と同じものをスクリーン印刷法により塗布したが、均一な触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。

### 【0104】実施例5

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成

実施例4の(1)と同様にして、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。

(2) 粗なシート上への密な多孔質構造を有する導電性シートの連続的作成

長さ0.1 mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維をCMC水溶液中で分散し、上記(1)の導電性シートAをのせた金網上に抄造、乾燥し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった導電シートを作成した。

### (3) シートの性能

得られたシートは、目付が30 g/m<sup>2</sup>、CMCの含有率が0.5%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる導電シートであった。このシートの電気抵抗は50 mΩ・cm<sup>2</sup>、ガス透過抵抗は100 Paであった。このシートの密な多孔質構造のB面に実施例1の触媒層塗布液と同じものをスクリーン印刷法により塗布したが、均一な触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。

### 比較例1

長さ12 mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維をカルボキシメチルセルロース（CMC）水溶液中で分

散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。得られたシートは、目付けが $30\text{ g/m}^2$ 、CMCの含有率が $0.5\%$ 、空孔率が $95\%$ 、嵩密度が $0.07\text{ g/m}^2$ であり、粗な多孔質構造を有する導電シートであった。このシートの電気抵抗は $50\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $5\text{ Pa}$ であった。このシートに触媒層をスクリーン印刷法により塗布したが、均一な層が形成できず、浸み込みも多く、実施例5に比べて塗布性能は不良であった。

#### 【0105】比較例2

長さ $0.1\text{ mm}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維をカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液中で分散、金網上に抄造し、密な多孔質構造を有する導電性シートBを得た。得られたシートは、目付けが $30\text{ g/m}^2$ 、CMCの含有率が $0.5\%$ 、空孔率が $80\%$ 、嵩密度が $0.2\text{ g/m}^2$ であり、密な多孔質構造を有する導電シートであった。このシートの電気抵抗は $40\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $500\text{ Pa}$ であり、実施例5に比べて気体透過性能は不良であった。

#### 【0106】実施例6

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成  
長さ $12\text{ mm}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末(PFパウダー4、東洋炭素(株)製、かさ密度 $0.039\text{ g/cm}^3$ 、平均粒径 $300\sim500\text{ }\mu\text{m}$ ) (重量比 $1:1$ ) をカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液中で分散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。

(2) 粗なシート上への密な多孔質構造を有する導電性シートの連続的作成

長さ $0.1\text{ mm}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末(PFパウダー4、東洋炭素(株)製、かさ密度 $0.039\text{ g/cm}^3$ 、平均粒径 $300\sim500\text{ }\mu\text{m}$ ) (重量比 $1:1$ ) をCMC水溶液中で分散し、金網上にのせた上記(1)の導電性シートAに抄造、乾燥し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった構造導電シートを作成した。

#### (3) シートの性能

得られたシートは、目付けが $70\text{ g/m}^2$  (粗な層と密な層の重量比は $6:1$ )、CMCの含有率が $1.5\%$ であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる導電シートであった。このシートの電気抵抗は $20\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $100\text{ Pa}$ であった。このシートの密な多孔質構造のB面に触媒層をスクリーン印刷法により塗布したが、均一は触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。

#### 【0107】実施例7

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成  
長さ $12\text{ mm}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末(PFパウダー4、東洋炭素(株)製、かさ密度 $0.039\text{ g/cm}^3$ 、平均粒径 $300\sim500$

$\mu\text{m}$ ) (重量比 $1:1$ ) をカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液中で分散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。

(2) 粗なシート上への密な多孔質構造を有する導電性シートの作成

長さ $30\text{ }\mu\text{m}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維とアセチレンブラック(DENKA BLACK、電気化学工業(株)製、粒径 $42\text{ nm}$ )とPFA水分散液(ネオフロンPFA、ダイキン工業(株)製)との混合液

10 (固形分重量比 $3:1:1$ ) を、シートAの表面にスクリーン印刷法により塗布した。このシートを $400^\circ\text{C}$ で焼成し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった粗密構造導電性シートCを作成した。

#### (3) シートの性能

得られたシートCは、目付けが $70\text{ g/m}^2$  (粗な層と密な層の重量比は $6:1$ )、CMCの含有率が $1.3\%$ 、PFAの含有率が $2.9\%$ であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる粗密構造導電性シートであった。このシートCの電気抵抗は $20\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $100\text{ Pa}$ であった。このシートCの密な多孔質構造のB面の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)観察した結果を図1に示す。また、このシートCの密な多孔質構造のB面に実施例1の触媒層塗布液と同じ物をスクリーン印刷法により塗布した。塗布量は $1\text{ mg/cm}^2$ であった。この触媒層表面をSEM観察した結果を図2に示す。均一な触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。この触媒層付き電極基材とプロトン交換膜としてDuPont社製“Nafion”112を用いてMEAを作成した。このMEAの燃料電池性能を電流-電圧(I-V)測定により行った。セル温度は $60^\circ\text{C}$ 、ガス圧力は常圧において、限界電流(燃料電池端電圧が $0\text{ V}$ になる時点の電流値)は $2\text{ A/cm}^2$ であり、優れた高出力特性を示した。

#### 【0108】比較例3

実施例7の(1)と同様にして粗な多孔質構造を有するシートAを得た。得られたシートAは、目付けが $60\text{ g/cm}^2$ 、CMCの含有率が $1.5\%$ であった。このシートAの電気抵抗は $20\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $20\text{ Pa}$ であった。このシートAの表面を走査型電子顕微鏡(SEM)観察した結果を図3に示す。また、このシートAの表面に実施例7と同じように触媒層をスクリーン印刷法により塗布した。塗布量は $3\text{ mg/cm}^2$ であった。この触媒層表面をSEM観察した結果を図4に示す。均一な触媒層が形成できず、浸み込みも多く、塗布性能は不良であった。この触媒層付き電極基材を実施例7と同様にMEA作成し、燃料電池においてI-V測定を行った。限界電流は $0.5\text{ A/cm}^2$ であり、実施例7に比べて高出力特性は不良であった。



## 【0109】比較例4

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成  
長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末(PFパウダー4、東洋炭素(株)製、かさ密度0.039g/cm<sup>3</sup>、平均粒径300~500μm)(重量比1:1)をカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液中で分散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。

(2) 粗なシート上への密な多孔質構造を有する導電性シートの作成

アセチレンブラック(DENKA BLACK、電気化学工業(株)製、粒径42nm)とPFA水分散液(ネオフロンPFA、ダイキン工業(株)製)との混合液(固形分重量比4:1)を、シートAの表面にスクリーン印刷法により塗布し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった粗密構造導電性シートCを作成した。

(3) シートの性能

得られたシートCは、目付けが70g/m<sup>2</sup>(粗な層と密な層の重量比は6:1)、CMCの含有率が1.3%、PFAの含有率が2.9%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる粗密構造導電性シートであった。このシートCの電気抵抗は20mΩ・cm<sup>2</sup>、ガス透過抵抗は500Paであり、実施例7に比べて気体透過性能は不良であった。

## 【0110】実施例8

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成  
長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末(PFパウダー4、東洋炭素(株)製、かさ密度0.039g/cm<sup>3</sup>、平均粒径300~500μm)(重量比1:1)をカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液中で分散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。

(2) 粗なシート上への密な多孔質構造を有する導電性シートの作成

長さ30μmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維とアセチレンブラック(DENKA BLACK、電気化学工業(株)製、粒径42nm)とPTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)との混合液(固形分重量比3:1:1)を、シートAの表面にスクリーン印刷法により塗布した。このシートを380℃で焼成し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった粗密構造導電性シートCを作成した。

(3) シートの性能

得られたシートCは、目付けが70g/m<sup>2</sup>(粗な層と密な層の重量比は6:1)、CMCの含有率が1.3%、PTFEの含有率が2.9%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる粗密構造導電性シートであった。このシートCの電気抵

抗は20mΩ・cm<sup>2</sup>、ガス透過抵抗は100Paであった。このシートの密な多孔質構造のB面に触媒層をスクリーン印刷法により塗布したが、均一は触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。

## 【0111】実施例9

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成  
長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末(PFパウダー4、東洋炭素(株)製、かさ密度0.039g/cm<sup>3</sup>、平均粒径300~500μm)(重量比1:1)をカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液中で分散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。

(2) 粗なシート上への密な多孔質構造を有する導電性シートの作成

長さ30μmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維とアセチレンブラック(DENKA BLACK、電気化学工業(株)製、粒径42nm)とFEP水分散液(ネオフロンFEP、ダイキン工業(株)製)との混合液(固形分重量比3:1:1)を、シートAの表面にスクリーン印刷法により塗布した。このシートを270℃で焼成し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった粗密構造導電性シートCを作成した。

(3) シートの性能

得られたシートCは、目付けが70g/m<sup>2</sup>(粗な層と密な層の重量比は6:1)、CMCの含有率が1.3%、FEPの含有率が2.9%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる粗密構造導電性シートであった。このシートCの電気抵抗は20mΩ・cm<sup>2</sup>、ガス透過抵抗は100Paであった。このシートの密な多孔質構造のB面に触媒層をスクリーン印刷法により塗布したが、均一は触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。

## 【0112】実施例10

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成  
長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末(PFパウダー4、東洋炭素(株)製、かさ密度0.039g/cm<sup>3</sup>、平均粒径300~500μm)(重量比1:1)をカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液中で分散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。

(2) 粗なシート上への密な多孔質構造を有する導電性シートの作成

長さ30μmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維とアセチレンブラック(DENKA BLACK、電気化学工業(株)製、粒径42nm)とPVDFのNMP溶液との混合液(固形分重量比3:1:1)を、シートAの表面にスクリーン印刷法により塗布し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった粗密構造導電性シートCを作成した。

## (3) シートの性能

得られたシートCは、目付けが $70\text{ g/m}^2$ （粗な層と密な層の重量比は6:1）、CMCの含有率が1.3%、PVDFの含有率が2.9%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる粗密構造導電性シートであった。このシートCの電気抵抗は $20\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $100\text{ Pa}$ であった。このシートCの密な多孔質構造のB面の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）観察した結果を図5に示す。また、このシートCの密な多孔質構造のB面に実施例7と同じように触媒層をスクリーン印刷法により塗布した。塗布量は $1\text{ mg/cm}^2$ であった。この触媒層表面をSEM観察した結果を図6に示す。均一な触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。この触媒層付き電極基材を実施例7と同様にMEA作成し、燃料電池においてI-V測定を行った。限界電流は $2\text{ A/cm}^2$ であり、優れた高出力特性を示した。

## 【0113】実施例11

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成  
長さ $12\text{ mm}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（PFパウダー4、東洋炭素（株）製、かさ密度 $0.039\text{ g/cm}^3$ 、平均粒径 $300\sim500\text{ }\mu\text{m}$ ）（重量比1:1）をカルボキシメチルセルロース（CMC）水溶液中で分散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。

(2) 粗なシート上への密な多孔質構造を有する導電性シートの作成

粒径 $6\text{ }\mu\text{m}$ の黒鉛粒子（MCMB-6-28、大阪ガス（株）製）とアセチレンブラック（DENKA BLACK、電気化学工業（株）製、粒径 $42\text{ nm}$ ）とPFA水分散液（ネオフロンPFA、ダイキン工業（株）製）との混合液（固形分重量比3:1:1）を、シートAの表面にスクリーン印刷法により塗布し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった粗密構造導電性シートCを作成した。

## (3) シートの性能

得られたシートCは、目付けが $70\text{ g/m}^2$ （粗な層と密な層の重量比は6:1）、CMCの含有率が1.3%、PFAの含有率が2.9%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる粗密構造導電性シートであった。このシートCの電気抵抗は $20\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $150\text{ Pa}$ であった。このシートの密な多孔質構造のB面に触媒層をスクリーン印刷法により塗布したが、均一は触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。

## 【0114】実施例12

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成  
長さ $12\text{ mm}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（PFパウダー4、東洋炭素（株）製、かさ密度 $0.039\text{ g/cm}^3$ 、平均粒径 $300\sim500$

$\mu\text{m}$ ）を含む（重量比1:1）カルボキシメチルセルロース（CMC）水溶液中で分散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。

(2) 粗なシート上への密な多孔質構造を有する導電性シートの作成

粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ の黒鉛粒子（MCMB-10-28、大阪ガス（株）製）とアセチレンブラック（DENKA BLACK、電気化学工業（株）製、粒径 $42\text{ nm}$ ）とPFA水分散液（ネオフロンPFA、ダイキン工業（株）製）との混合液（固形分重量比3:1:1）を、シートAの表面にスクリーン印刷法により塗布し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった粗密構造導電性シートCを作成した。

## (3) シートの性能

得られたシートCは、目付けが $70\text{ g/m}^2$ （粗な層と密な層の重量比は6:1）、CMCの含有率が1.3%、PFAの含有率が2.9%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる粗密構造導電性シートであった。このシートCの電気抵抗は $20\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $100\text{ Pa}$ であった。このシートの密な多孔質構造のB面に触媒層をスクリーン印刷法により塗布したが、均一は触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。

## 【0115】実施例13

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成

長さ $12\text{ mm}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（PFパウダー4、東洋炭素（株）製、かさ密度 $0.039\text{ g/cm}^3$ 、平均粒径 $300\sim500\text{ }\mu\text{m}$ ）（重量比1:1）をポリビニルアルコール（PVA）水溶液中で分散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。

(2) 粗なシート上への密な多孔質構造を有する導電性シートの作成

長さ $30\text{ }\mu\text{m}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維とアセチレンブラック（DENKA BLACK、電気化学工業（株）製、粒径 $42\text{ nm}$ ）とPFA水分散液（ネオフロンPFA、ダイキン工業（株）製）との混合液（固形分重量比3:1:1）を、シートAの表面にスクリーン印刷法により塗布し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった粗密構造導電性シートCを作成した。

## (3) シートの性能

得られたシートCは、目付けが $70\text{ g/m}^2$ （粗な層と密な層の重量比は6:1）、PVAの含有率が4.3%、PFAの含有率が2.9%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる粗密構造導電性シートであった。このシートCの電気抵抗は $20\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $100\text{ Pa}$ であった。このシートの密な多孔質構造のB面に触媒層をスクリーン印刷法により塗布したが、均一は触媒層が得られ

浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。

#### 【0116】実施例14

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成  
長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末(PFパウダー4、東洋炭素(株)製、かさ密度 $0.039\text{ g/cm}^3$ 、平均粒径 $300\sim500\text{ }\mu\text{m}$ ) (重量比1:1)をポリビニルアルコール(PVA)とポリビニル酢酸(PVAc)の混合(PVAとPVAcの重量比1:3)水溶液中で分散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。

(2) 粗なシート上への密な多孔質構造を有する導電性シートの作成

長さ $30\text{ }\mu\text{m}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維とアセチレンブラック(DENKA BLACK、電気化学工業(株)製、粒径 $42\text{ nm}$ )とPFA水分散液(ネオフロンPFA、ダイキン工業(株)製)との混合液(固形分重量比3:1:1)を、シートAの表面にスクリーン印刷法により塗布し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった粗密構造導電性シートCを作成した。

(3) シートの性能

得られたシートCは、目付けが $70\text{ g/m}^2$  (粗な層と密な層の重量比は6:1)、PVAの含有率が1.1%、PVAcの含有率が3.2%、PFAの含有率が2.9%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる粗密構造導電性シートであった。このシートCの電気抵抗は $20\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $100\text{ Pa}$ であった。このシートの密な多孔質構造のB面に触媒層をスクリーン印刷法により塗布したが、均一は触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。

#### 【0117】実施例15

(1) 粗密構造導電性シートの作成

長さ $30\text{ }\mu\text{m}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維とアセチレンブラック(DENKA BLACK、電気化学工業(株)製、粒径 $42\text{ nm}$ )とPFA水分散液(ネオフロンPFA、ダイキン工業(株)製)との混合液(固形分重量比3:1:1)を、炭素繊維織物(E-T EK製クロス、目付け $120\text{ g/m}^2$ 、シートAとする)の表面にスクリーン印刷法により塗布し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった粗密構造導電性シートCを作成した。

(3) シートの性能

得られたシートCは、目付けが $130\text{ g/m}^2$  (粗な層と密な層の重量比は12:1)、PFAの含有率が1.5%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる粗密構造導電性シートであった。このシートCの電気抵抗は $20\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $100\text{ Pa}$ であった。このシートの密な多孔質構造のB面に触媒層をスクリーン印刷法により塗布し

たが、均一は触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。

#### 【0118】実施例16

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成  
長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末(PFパウダー4、東洋炭素(株)製、かさ密度 $0.039\text{ g/cm}^3$ 、平均粒径 $300\sim500\text{ }\mu\text{m}$ ) (重量比1:1)をカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液中で分散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。

(2) 粗なシート上への密な多孔質構造を有する導電性シートの作成

長さ $30\text{ }\mu\text{m}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維とケッチェンブラック(ライオン(株)製、粒径 $30\text{ nm}$ )とPFA水分散液(ネオフロンPFA、ダイキン工業(株)製)との混合液(固形分重量比3:1:1)を、シートAの表面にスクリーン印刷法により塗布した。このシートを $400^\circ\text{C}$ で焼成し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった粗密構造導電性シートCを作成した。

(3) シートの性能

得られたシートCは、目付けが $70\text{ g/m}^2$  (粗な層と密な層の重量比は6:1)、CMCの含有率が1.3%、PFAの含有率が2.9%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる粗密構造導電性シートであった。このシートCの電気抵抗は $20\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $100\text{ Pa}$ であった。このシートの密な多孔質構造のB面に触媒層をスクリーン印刷法により塗布したが、均一は触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。

#### 【0119】実施例17

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成

長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末(PFパウダー4、東洋炭素(株)製、かさ密度 $0.039\text{ g/cm}^3$ 、平均粒径 $300\sim500\text{ }\mu\text{m}$ )を(重量比1:1)含むカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液中で分散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。

(2) 粗なシート上への密な多孔質構造を有する導電性シートの作成

長さ $30\text{ }\mu\text{m}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維とカーボンブラック(Vulcan XC-72、Cabot社製、粒径 $30\text{ nm}$ )とPFA水分散液(ネオフロンPFA、ダイキン工業(株)製)との混合液(固形分重量比3:1:1)を、シートAの表面にスクリーン印刷法により塗布した。このシートを $400^\circ\text{C}$ で焼成し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった粗密構造導電性シートCを作成した。

(3) シートの性能

得られたシートCは、目付けが $70\text{ g/m}^2$  (粗な層と

密な層の重量比は6:1)、CMCの含有率が1.3%、PFAの含有率が2.9%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる粗密構造導電性シートであった。このシートCの電気抵抗は $20\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $100\text{ Pa}$ であった。このシートの密な多孔質構造のB面に触媒層をスクリーン印刷法により塗布したが、均一は触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。

#### 【0120】実施例18

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成  
長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末(PFパウダー4、東洋炭素(株)製、かさ密度 $0.039\text{ g/cm}^3$ 、平均粒径 $300\sim500\text{ }\mu\text{m}$ ) (重量比1:1)をカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液中で分散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。

(2) 粗なシート上への密な多孔質構造を有する導電性シートの作成

長さ $30\text{ }\mu\text{m}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維とアセチレンブラック(DENKA BLACK、電気化学工業(株)製、粒径 $42\text{ nm}$ )とPVDFのNMP溶液との混合液(固形分重量比3:1:1)を、シートAの表面にスクリーン印刷法により塗布後、直ちにメタノールに浸漬し湿式凝固を行った。10分後に取り出し $90^\circ\text{C}$ にて乾燥し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった粗密構造導電性シートCを作成した。

#### (3) シートの性能

得られたシートCは、目付けが $70\text{ g/m}^2$ (粗な層と密な層の重量比は6:1)、CMCの含有率が1.3%、PVDFの含有率が2.9%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる粗密構造導電性シートであった。このシートCの電気抵抗は $20\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $100\text{ Pa}$ であった。このシートCの密な多孔質構造のB面に実施例7と同じように触媒層をスクリーン印刷法により塗布した。塗布量は $1\text{ mg/cm}^2$ であり、均一な触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。この触媒層付き電極基材を実施例7と同様にMEA作成し、燃料電池においてI-V測定を行った。限界電流は $2\text{ A/cm}^2$ であり、優れた高出力特性を示した。

#### 【0121】実施例19

(1) 粗な多孔質構造を有する導電性シートの作成  
長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末(PFパウダー4、東洋炭素(株)製、かさ密度 $0.039\text{ g/cm}^3$ 、平均粒径 $300\sim500\text{ }\mu\text{m}$ ) (重量比1:1)をカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液中で分散、金網上に抄造し、粗な多孔質構造を有する導電性シートAを得た。

(2) 粗なシート上への密な多孔質構造を有する導電性

シートの作成

長さ $30\text{ }\mu\text{m}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維とアセチレンブラック(DENKA BLACK、電気化学工業(株)製、粒径 $42\text{ nm}$ )とPFA水分散液(ネオフロンPFA、ダイキン工業(株)製)との混合液(固形分重量比3:1:1)を、シートAの表面にスクリーン印刷法により塗布した。このシートを $400^\circ\text{C}$ で焼成し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった粗密構造導電性シートCを作成した。

#### (3) シートの性能

得られたシートCは、目付けが $70\text{ g/m}^2$ (粗な層と密な層の重量比は6:1)、CMCの含有率が1.3%、PFAの含有率が2.9%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる粗密構造導電性シートであった。このシートCの電気抵抗は $20\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $100\text{ Pa}$ であった。得られたシートで元々シートB面であった表面上に、白金担持カーボンとNafion溶液(Aldrich社製)との混合液(固形分重量比1:1)をスクリーン印刷法により塗布し、直ちにメタノールに浸漬した。10分間浸漬後 $90^\circ\text{C}$ で乾燥した。得られた電極触媒層は、白金の付き量 $0.5\text{ mg/cm}^2$ であり、三次元網目状微多孔構造を有しており、シートへの浸み込みも少ない触媒層が形成できた。この触媒層付き電極基材を実施例7と同様にMEA作成し、燃料電池においてI-V測定を行った。限界電流は $2\text{ A/cm}^2$ であり、優れた高出力特性を示した。

#### 【0122】実施例20

(1) 粗密構造導電性シートの作成

粒径 $6\text{ }\mu\text{m}$ の黒鉛粒子(MCMB-6-28、大阪ガス(株)製)とアセチレンブラック(DENKA BLACK、電気化学工業(株)製、粒径 $42\text{ nm}$ )とPFA水分散液(ネオフロンPFA、ダイキン工業(株)製)との混合液(固形分重量比3:1:1)を、炭素繊維織物(E-TEK製クロス、目付け $120\text{ g/m}^2$ 、シートAとする)の表面にスクリーン印刷法により塗布し、粗な多孔質構造のシートAと密な多孔質構造のシートBの一体となった粗密構造導電性シートCを作成した。

#### (3) シートの性能

得られたシートCは、目付けが $130\text{ g/m}^2$ (粗な層と密な層の重量比は12:1)、PFAの含有率が1.5%であり、粗な多孔質構造を有するA面と密な多孔質構造を有するB面からなる粗密構造導電性シートであった。このシートCの電気抵抗は $20\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、ガス透過抵抗は $100\text{ Pa}$ であった。このシートの密な多孔質構造のB面に触媒層をスクリーン印刷法により塗布したが、均一は触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。

#### 【0123】実施例21

## (1) 粗密非対称構造導電性シートの作成

長さ20mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（PFパウダー4、東洋炭素（株）製、かさ密度0.039g/cm<sup>3</sup>、平均粒径300~500μm）（重量比1:1）をカルボキシメチルセルロース（CMC）水溶液中で分散、金網上に抄造し、導電性シートAを得た。

【0124】別に、長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（PFパウダー4、東洋炭素（株）製、かさ密度0.039g/cm<sup>3</sup>、平均粒径300~500μm）（重量比1:1）をカルボキシメチルセルロース（CMC）水溶液中で分散、金網上に抄造し、導電性シートBを得た。

【0125】上記シートAとシートBを重ねてホットプレス（温度：120℃、圧力：1.96MPa）して、粗密構造導電性シートCを得た。粗な多孔質構造がA面となり密な多孔質構造がB面となる粗密構造であった。得られたシートCは、目付けが60g/m<sup>2</sup>、粗な層と密な層の重量比は1:1、CMCの含有率が1.5%であった。

## (2) 粗密非対称構造導電性シート上にさらに密な多孔質構造を有する導電性シートの作成

長さ30μmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維とアセチレンブラック（DENKA BLACK、電気化学工業（株）製、粒径42nm）とPFA水分散液（ネオフロンPFA、ダイキン工業（株）製）との混合液（固形分重量比3:1:1）を、シートCの元がB面の側にスクリーン印刷法により塗布した。このシートを400℃で焼成し、元がA面の側が最も粗である粗密非対

称連続多孔質構造導電性シートDを作成した。

## (3) シートの性能

得られたシートDは、目付けが70g/m<sup>2</sup>、CMCの含有率が1.3%、PFAの含有率が2.9%であり、元がA面の側が最も粗である粗密連続非対称多孔質構造導電性シートであった。このシートDの電気抵抗は20mΩ・cm<sup>2</sup>、ガス透過抵抗は100Paであった。このシートDの最も密な多孔質構造の面に触媒層をスクリーン印刷法により塗布したが、均一は触媒層が得られ浸み込みも少なく良好な塗布性能であった。

## 【0126】

【発明の効果】本発明の構造導電性シートは、気体透過性が良好であるうえに、電気抵抗が低い。特に固体高分子型燃料電池電極基材に用いた場合、気体透過性が良好でありかつ触媒層との接合が良好になるので、優れた燃料電池性能を発現できる上に、触媒量が低減でき安価になる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明実施例の密な側表面SEM写真である。

【図2】 本発明実施例の触媒層表面SEM写真である。

【図3】 比較例粗なシート表面SEM写真である。

【図4】 比較例の触媒層表面SEM写真である。

【図5】 本発明他の実施例の密な側表面SEM写真である。

【図6】 本発明他の実施例の触媒層表面SEM写真である。

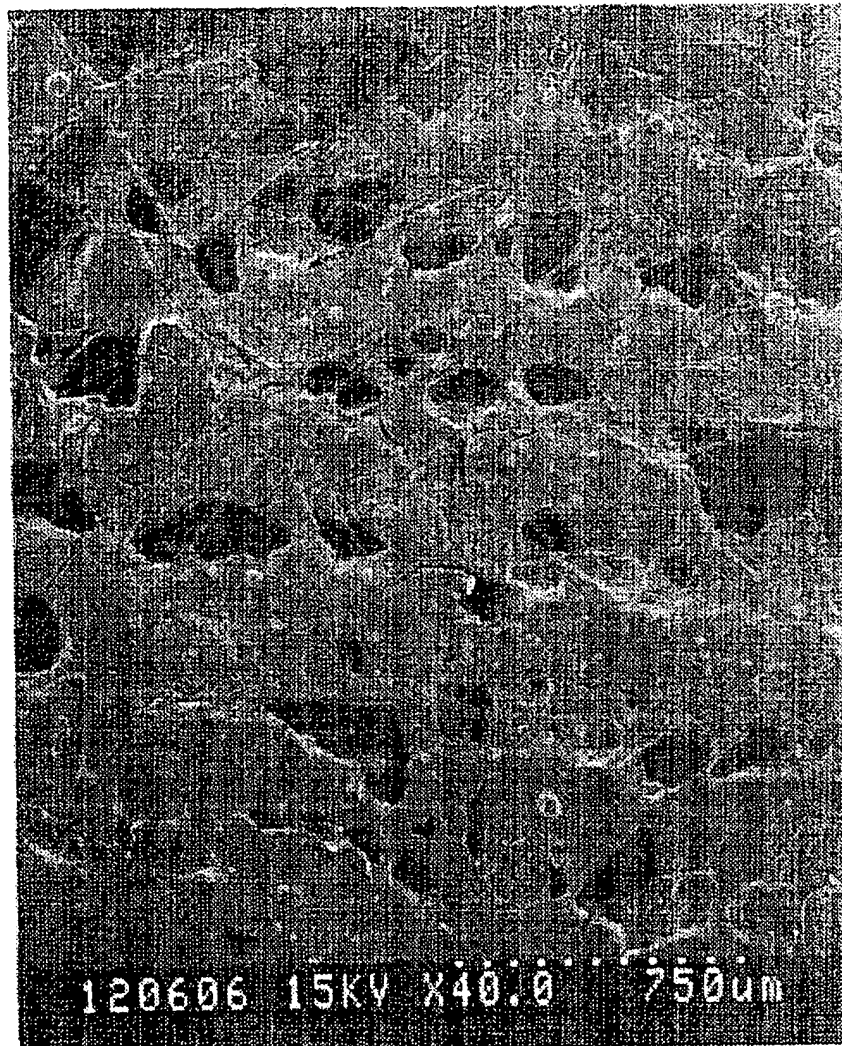
【図1】

【図1】



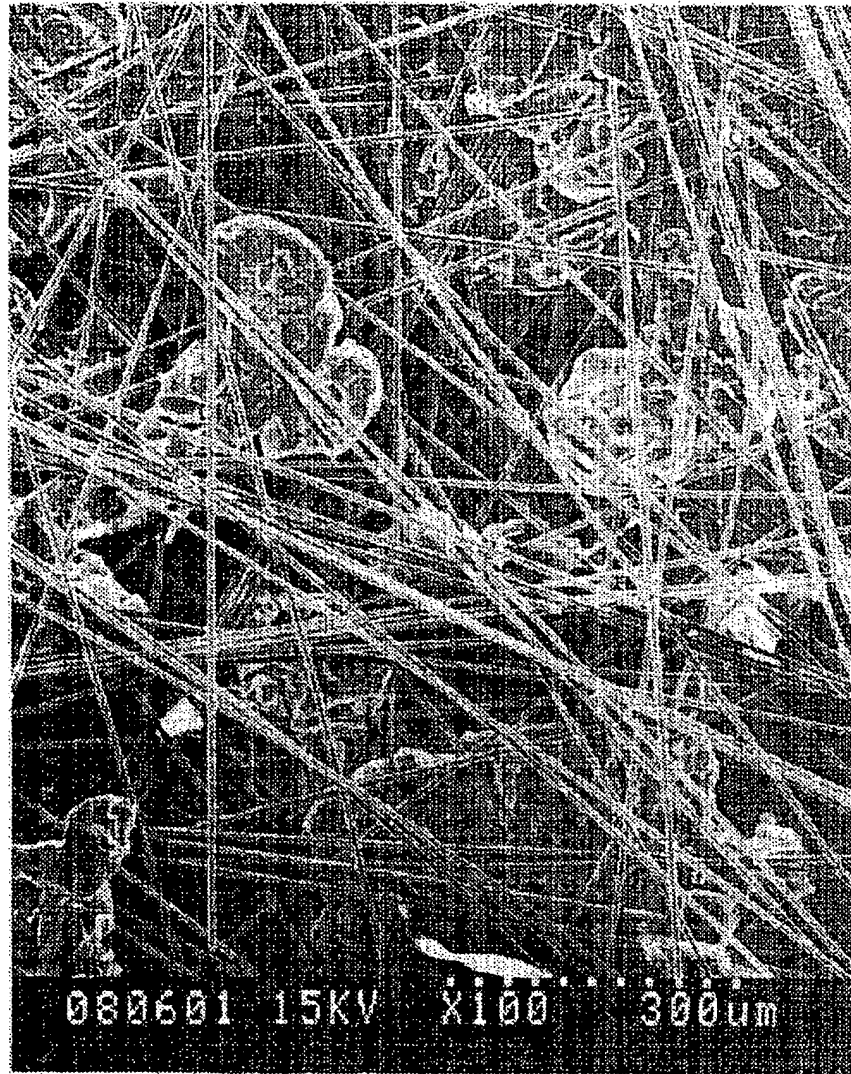
【図2】

【図2】



【図3】

【図3】





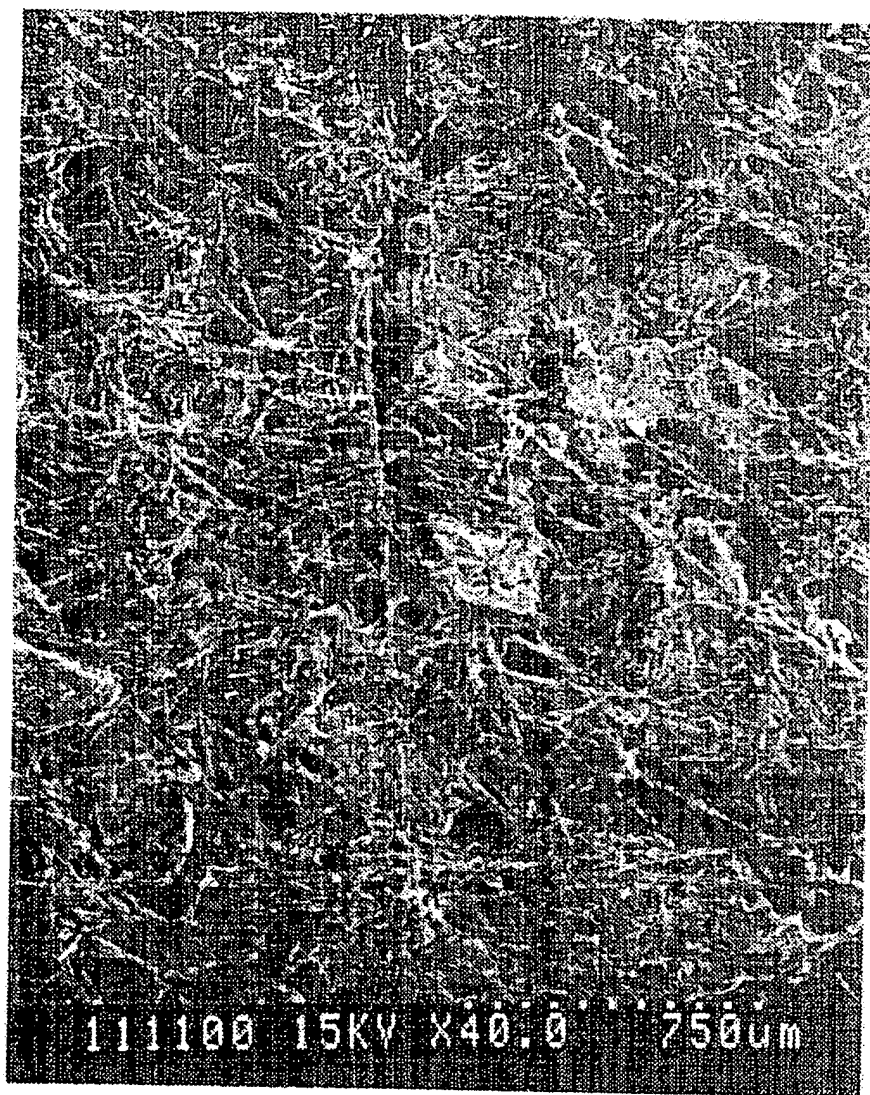
【図4】

【図4】



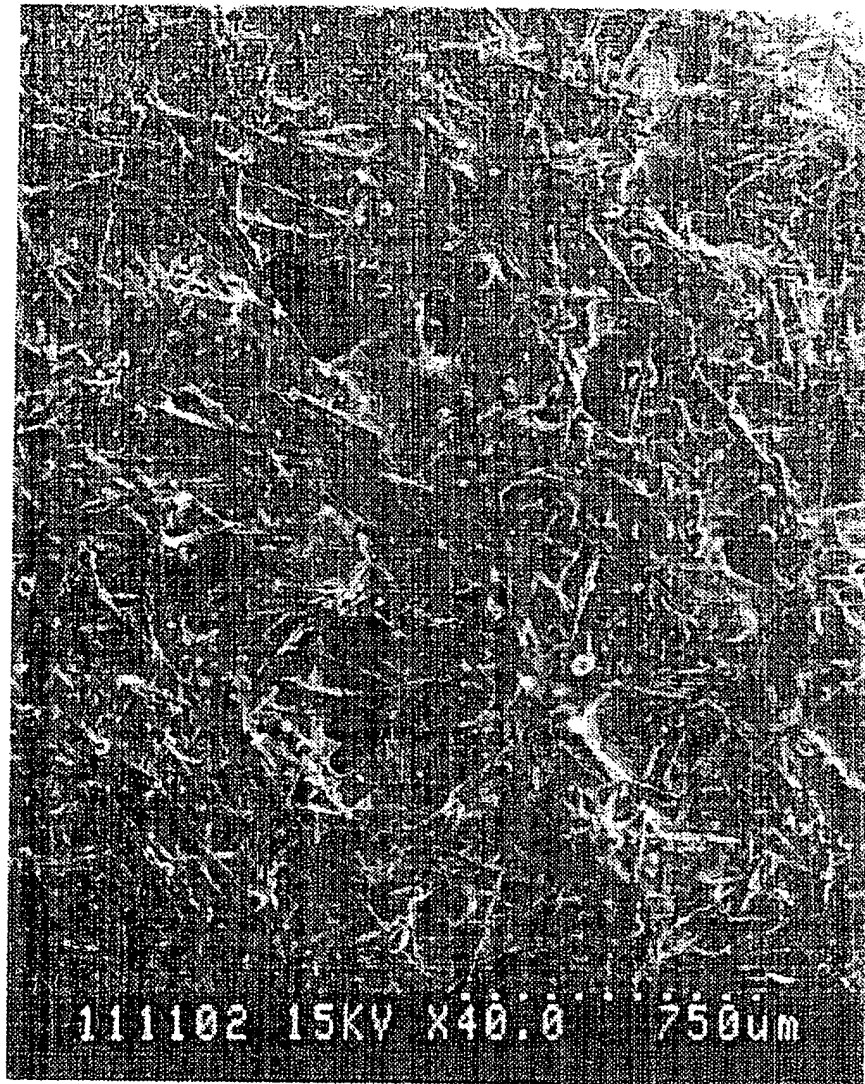
【図5】

【図5】



【図6】

【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 8/02  
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02  
8/10

テ-マ-ト(参考)

E

F ターム(参考) 5G307 AA08 CA01 CB02  
5H018 AA06 AS01 DD05 DD06 DD08  
DD10 EE02 EE03 EE04 EE05  
EE06 EE08 EE10 EE11 EE17  
HH00 HH01 HH03 HH04 HH05  
HH09  
5H026 AA06 CC03 CX02 CX03 CX04  
EE02 EE05 EE06 EE08 EE11  
EE18 HH01 HH03 HH04 HH05  
HH09